КОНТРОЛЬ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНЫХ ИЗДЕЛИЙ ПЬЕЗОЭЛЕКТРОНИКИ

В.И. Струнин^{1,2,3}, Г.Ж. Худайберген^{1,2,3}, А.М. Ярош³

¹Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Российская Федерация

²Институт радиофизики и физической электроники Омского научного центра СО РАН,
Омск, Российская Федерация

³Омский научно-исследовательский институт приборостроения, Омск, Российская Федерация

Предложены методики обработки данных масс-спектрометрического анализа вакуумированных резонаторов-термостатов в металlostеклянных корпусах. Выбраны параметры оптимизации технологических режимов на этапах производства. Измерены уровни остаточного вакуума в корпусах, и проведена оценка длительности ресурса времени функционирования изделий. Приведены параметры, по которым осуществляют выбор и оптимизацию конструкции и технологических режимов для производства малогабаритных кварцевых резонаторов – термостатов в металлических корпусах.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, подкорпусное пространство, кварцевый резонатор термостатированный.

CONTROL AND OPTIMIZATION OF TECHNICAL PARAMETERS OF VACUUM PIEZOELECTRIC PRODUCTS

V.I. Strunin^{1,2,3}, G.Zh. Khudaibergenov^{1,2,3}, A.M. Yarosh³

¹Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russian Federation

²Institute of Radiophysics and Physical Electronics OSC SB RAS, Omsk, Russian Federation

³Omsk Scientific-Research Institute of Instrument Engineering, Omsk, Russian Federation

Methods of processing data of mass spectrometric analysis of evacuated resonators-thermostats in metal-glass housings are proposed. Parameters of optimization of technological modes at the stages of production are selected. Levels of residual vacuum in the housings were measured and the duration of the life of the operation time of the articles was estimated. Parameters in which carry out the choice and optimization of a design and the technological modes for production of the small-sized quartz resonators-thermostats (QRT) in metal housings are specified.

Keywords: mass spectrometry, subcavity space, quartz resonators-thermostats.

Введение

В Омском НИИ приборостроения ведётся активная разработка миниатюрных термостатированных кварцевых резонаторов и генераторов. Вакуумные изделия прежних поколений имели стеклянный корпус с внутренним активным газопоглотителем, что определяло их габариты и стойкость к внешним механическим воздействиям. Было предложено изготавливать малогабаритные кварцевые резонаторы-термостаты в металлических корпусах типа ТО-8 и DIP-14 [1]. Внутри корпуса размещали керамическую плату на теплоизолированных подставках и кварцевый пьезоэлемент (ПЭ), связанный с платой через держатели. На плате формировали схему электропитания и стабилизации температуры. Для соединения и крепления КРТ применяли клеевой монтаж, пайку и точечную сварку проводников. В такой конструкции нет газопоглотителя (геттер), поэтому требуются жесткие режимы термообезгаживания элементов для получения и сохранения вакуума в изделии.

Уже в 2009 году разработана технология изготовления стабильных генераторов (резонаторов) – термостатов в миниатюрных корпусах ТО-8 [2]. Относительная нестабильность частоты за сутки после технологического прогона в течение 15 дней не превысила $\pm 5 \cdot 10^{-9}$. Эта величина сравнима с подобным параметром для генераторов в стеклянных корпусах.

Что касается генераторов в корпусах DIP-14, то опытные и даже серийные конструкции этих изделий имеют серьезные недостатки. Схемные решения на основе фотолитографии тонкопленочных структур с паяными площадками усложняют процесс изготовления стабильных генераторов. По нескольким причинам пришлось снизить температуру отжига до 150–160 °С: разрушается структура электродного покрытия (Ag+Au) на ПЭ; выгорают паяные контакты на площадках схемы; возникают частые отказы полупроводниковых микросхем в блоках стабилизации напряжения питания и температуры. Два последних пункта мы связываем с наличием агрессивных соединений в вакуумированном корпусе (остатки флюсов, H₂O, OH и др.)

Конструкторско-технологические решения сборки КРТ в корпусе DIP-14 позволяют отказаться от большинства паяных контактов с применением мягких припоев ПОС-61 и ПСрО 10-90. Также исключили трудоемкие операции фотолитографии с «вредной химией» и УФ-излучением, заменив их вакуумным напылением проводящих дорожек на микроплатах.

Внедрение и освоение новейшего оборудования для кварцевого производства позволяет использовать экономически выгодные, производительные и безопасные технологические маршруты на базе новых материалов. Началось освоение новейших LTCC-технологий для изготовления микроплат вакуумных изделий. Использование LTCC-микроплат позволяет создавать конструкции, которые выдерживают удары свыше 400g. В процессе изготовления микроплат возможно формирование отверстий, выступов и полостей, что обеспечивает более жесткую фиксацию элементов навесного монтажа в изделиях.

Сравнение данных по газовыделению H₂, H₂O, C_xH_y с результатами работы [3] показывает, что состав среды определяют продукты десорбции газов из клея. Авторы последней работы прогнозируют ресурс времени функционирования микроэлектронных изделий с клеевым монтажом более 10 лет. Переход на клеевой монтаж в микросборках генераторов на 10 МГц обеспечивает относительное изменение частоты $\sim 2 \cdot 10^{-10}$, а через полгода изменение частоты достигает $(2,9-3,5) \cdot 10^{-12}$.

В кооперации ОНИИП и ОмГУ разработан приборный комплекс для оптимизации режимов технологического отжига и герметизации изделий в металlostеклянных корпусах [4]. Качественная оценка газового состава в подкорпусном пространстве КРТ доложена на предыдущей конференции. Целью данного доклада является количественная оценка технических параметров вакуумных изделий.

Подготовка и проведение экспериментов

Измерены масс-спектры серийных изделий и технологических макетов. Кварцевые резонаторы термостаты в корпусе DIP-14: КРТ 163 и 219. Микросборки собраны на поликорровой плате с кварцевым пьезоэлементом ТД-среза на частоту 10/3 МГц. Использована лазерная сварка по периметру корпуса и финишная запайка пуклевочного отверстия диаметром 0,4 мм после вакуумного отжига при 160 °С. Предварительное обезгаживание КРТ осуществлялось в вакуумной печи также при 160 °С в течение 5–7 смен с периодической подстройкой частоты. В КРТ 163 и 219 появляются срывы генерации частоты после полугодовых испытаний в составе генераторов. Кроме того, КТР 219 переставлен в другой корпус после ремонта. Все изделия подвергнуты механическим испытаниям и операциям термоциклирования.

Макеты «Исток»: И-1, И-2 собраны на LTCC-платах отечественного производства в корпусе DIP-14. Внутри корпусов находятся схемы КРТ, собранные с использованием точечной сварки и монтажа клеями ТОК-2 и К-400; схемы не подключены к внешним выводам корпуса. Образец И-1 не подвергался вакуумным отжигам и не загерметизирован (полимеризация клеев при 120 °С). Образец И-2 отжигался в вакууме при 160 °С в течение 3 смен с последующим финишным отжигом и герметизацией запайкой пуклевочного отверстия в корпусе.

Спектры химических элементов и соединений в КРТ 163 и 219 регистрировали в два этапа. В первый день фоновые спектры КРТ фиксировали при нагреве через каждые 20 °С

в течение 3 часов. Далее образцы охлаждали с откачкой вакуума примерно 20 часов; после прокола крышки корпуса снимали спектры газовых компонент из микротечи при повторном нагреве до 160 °С.

Спектры отрытого образца И-1 снимали после 5-суточного вакуумирования в камере вскрытия. Образец И-2 измеряли от температуры 80 °С с выдержкой в течение часа при этой температуре и последующим нагревом до 160 °С. После охлаждения до 80 °С снова регистрировали спектры в течение часа при этой температуре с шагом 15 мин.

Оценка скорости газовых потоков по масс-спектрам

Квадрупольный масс-спектрометр обеспечивает регистрацию атомных массовых чисел (а.е.м или a.m.u.- atomic mass unit) элементов и химических соединений в парогазовой фазе с разрешением 0,1 а.е.м. Программа позволяет фиксировать массы от первой до сотой за 100–140 с в единицах парциального давления P_i , где $i = 1...100$ а.е.м. Очевидно, чтобы измерить газовый состав внутри корпуса герметичного изделия, вначале фиксируют фоновые спектры в камере КМС без образца (пустая камера) либо спектры камеры с образцом, установленным на зонд в заданном диапазоне температур T (рис. 1–8). После формирования микротечи в корпусе образца (прокол) записывают пиковые и суммарные спектры масс в камере $\sum P_{pi} = f(T, t)$ и спектры газового потока из образца $\sum P_{oi} = f(T, t)$. Например, спектры для КРТ 163:

$$\sum P_{pi}(163) \cong \sum P_{\phi i} + \sum P_{oi}, \quad (1)$$

где $\sum P_{\phi i}$ – спектры фона приведены на рис. 1–4. В равенстве стоит знак примерно ($\cong$), потому что не учтена скорость откачки вакуумной системы v_{BC} .

Итак, чтобы получить значение полного давления P_0 в образце КРТ 163 после прокола при любой температуре нужно взять $\sum P_i$ всех 100 М и вычесть такую же сумму 100 М фонового спектра и вклад откачки вакуумной системы P_{BC} :

$$P_0 = \sum P_i(163) - \sum P_{\phi i} - P_{BC}. \quad (2)$$

Рис. 1. Парциальные давления некоторых масс от температуры камеры без образца

Рис. 2. Парциальные давления некоторых масс от температуры камеры без образца

Рис. 3. Парциальные давления некоторых масс от температуры камеры без образца

Рис. 4. Парциальные давления некоторых масс от температуры камеры без образца

Рис. 5. Парциальные давления некоторых масс от температуры образца КРТ163

Рис. 6. Парциальные давления некоторых масс от температуры образца КРТ163

Рис. 7. Парциальные давления некоторых масс от температуры образца КРТ163

Рис. 8. Парциальные давления некоторых масс от температуры образца КРТ163

По определению, скорость натекания или истекания v из постоянного объема V :

$$|v| = \frac{\Delta P \cdot V}{t}, (\text{тор} \cdot \text{см}^3/\text{с}), \quad (3)$$

где ΔP – изменение давления за время t .

Тогда

$$v_0 = v_p - v_\phi - v_{BC}, \quad (4)$$

где v_p – полная скорость газового потока, регистрируемая детектором КМС, а v_ϕ – скорость газового потока от стенок камеры. Наиболее сложная программная задача – оценка величины v_{BC} . Здесь нужно учитывать и ослабление потока из образца в результате возможного поглощения части молекул стенками камеры и вклад процесса диссоциации сложных соединений в ионном источнике, а также потери в систему откачки за время регистрации спектра (100 с).

Измерения давления в вакуумных изделиях

На рис. 9 приведены сравнительные графики регистрируемых давлений КРТ 163 и давлений по фоновым спектрам пустой камеры. Отметим, что при 80 °С значения давлений различаются на два порядка. На рис. 10 приведен аналогичный график для КРТ 219.

Чтобы перейти к давлениям внутри образцов, достаточно числовые значения P на графиках умножить на коэффициент 40, который равен отношению объема камеры вскрытия к объему образца ($28:0,7 = 40$). По графику давление в корпусе КРТ 163 при 80 °С равно $2,36 \cdot 10^{-4}$ тор; в КРТ 219 – $2,76 \cdot 10^{-4}$ тор.

Макеты И-1, И-2 с отечественными микроплатами (LTCC фирмы «Исток») измеряли по другой методике (рис. 11, 12). Образец И-1 нагревали до 180 °С с регулярным контролем спектра масс, а затем охлаждали до исходной температуры. Ниже на рис. 11 приведены графики суммарного давления в образце И-1 для непрерывного цикла нагрев-охлаждение. По графикам видно, что при 80 °С величина давления $3 \cdot 10^{-7}$ тор (нагрев) и $6 \cdot 10^{-7}$ тор (охлаждение), а при 180 °С – $1 \cdot 10^{-6}$ тор.

Рис. 9. Сравнительные графики регистрируемых давлений:
■ – КРТ 163; ○ – пустая камера.

Рис. 10. Суммарные давления в камере вскрытия с КРТ 219

Рис. 11. Суммарные давления в макете И-1 для непрерывного цикла нагрев-охлаждение

Рис. 12. Динамика суммарного давления внутри корпуса макета И-2 после прокола

Отмечается резкое повышение суммарного давления от 120 до 140 °C, такой же резкий спад до 160 °C и дальнейшее повышение на участке до 180 °C. Зафиксирован процесс стеклования неотожжённых полимерных клеев с температурой $T_c = 140$ °C [5], где T_c – температура стеклования. Происходят структурные преобразования полимерных цепочек в клеевой массе; из твердого клей становится мягким или каучукообразным с резким выделением газообразных компонент.

Кроме того, обнаружено значительное сопротивление потоку газа (Z) в отверстие микротечи: $Z=1/c$, где c – проводимость отверстия, л/с [6]. На верхнем графике рис. 11 хорошо видно, что вакуумная система не успевает откачивать продукты газовыделения в образце. Более подробно замеченные особенности изучены в опытах с макетом И-2. Динамика суммарного давления внутри корпуса после прокола показана на рис. 12. Эффект стеклования клеев проявляется неотчетливо. Вероятно, в результате термовакуумных отжигов структура эпоксидного полимера переходит в стабильную фазу.

Цикл измерений провели в такой последовательности. Зафиксировали спектр до прокола в корпусе (точка 1 на нижнем графике) при 80 °C, затем-после прокола (точка 2) и после выдержки в течение 1 часа (точка 3), рис. 12. В расчетах полагаем, что скорость откачки вакуумной системы (v_{BC}) в точках 1 и 2 примерно равны. Далее измеряли спектры при нагревании макета до 160 °C и охлаждении до 80 °C. При этой температуре сделали 4 замера через каждые 15 минут (точки 1, 2, 3, 4 на верхнем графике). Отчетливо видно, что

газовый поток ограничивается проводимостью отверстия. Давление на этапе охлаждения в 3 раза больше, чем на этапе нагрева. После прокола иглой крышки корпуса отверстие имеет форму канала диаметром 1 мм.

Согласно [6], поток газа через отверстие:

$$Q = (P_2 - P_1) \cdot c, \text{ тор} \cdot \text{л/с}, \quad (5)$$

где P_1 и P_2 – давление в камере вскрытия и в изделии.

Автор приводит формулы для оценки проводимости отверстия:

$$c = \sqrt{\frac{m}{kT}} \cdot d \text{ и } c = 0,256 \cdot d, \quad (6)$$

где m – молекулярный вес газа; $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К; T – температура в градусах Кельвина; d – диаметр отверстия, см. Второе равенство в (6) соответствует потоку воздуха при температуре 293 К. Из равенств (6) находим проводимость отверстия диаметром 1 мм для воздуха при 353 К: $2,33 \cdot 10^{-2}$ л/с.

Поверхности, десорбирующие газ, делятся по степени чистоты: низкая, средняя и высокая степень чистоты [7]. Соответствующие величины удельного газовыделения равны $10^{-2} \div 10^{-3}$; $10^{-3} \div 10^{-4}$; $10^{-4} \div 10^{-5}$, $\frac{\text{л} \cdot \text{тор}}{\text{с} \cdot \text{м}^2}$. По нашим оценкам, геометрическая площадь внутренних поверхностей макетов И-1, И-2, $S_{\Gamma} = 12 \text{ см}^2$. Истинная поверхность за счет шероховатостей и пористости материала увеличивается в $100 \div 1000$ раз [7], $S_{\text{и}} = 100 \cdot S_{\Gamma} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ м}^2$. Если обозначим удельное газовыделение через q , то из (5) найдем:

$$q = ((P_2 - P_1) \cdot c) / S_{\text{и}}. \quad (7)$$

Оценим степень чистоты поверхностей в макете И-2 после прокола из графика на рис. 12:

$$q = \frac{1,045 \cdot 10^{-5} \cdot 2,33 \cdot 10^{-2}}{0,12} = 2,03 \cdot 10^{-6}, \frac{\text{л} \cdot \text{тор}}{\text{с} \cdot \text{м}^2}.$$

Еще более интересна и перспективна методика измерений временных зависимостей давления в подкорпусном пространстве при выбранной температуре. На рис.13, 14 изображены временные зависимости макета И-2 при 80 °С.

Рис. 13. Временная зависимость давления для макета И-2, охлаждение

Рис. 14. Временная зависимость давления для макета И-2, нагрев

Изменение суммарного давления во времени аппроксимировано экспоненциальной функцией:

$$P = P_{\text{н}} \cdot e^{-\frac{c \Delta t}{B}}, \quad (8)$$

где $P_{\text{н}}$ – давление при начальном замере, тор; c – проводимость отверстия, л/с; B – константа, Δt – временной шаг замеров, мин. Рис. 13, 14 дополнены графиками $\text{Ln}(P) = f(t)$ согласно выражению (8). Анализ графиков показывает, что резкий спад давления за первые 30 мин не определяет газовыделение внутри, а является следствием установления равновесного потока через отверстие за счет перепада давлений $P_2 - P_1$. Только в конце первого часа уста-

навливаются уровни газовой выделением, когда отношения $P(45\text{мин})/P(60\text{мин})$ приближаются к одинаковому значению 0,985 для обоих графиков.

Очевидно, что в дальнейшем давление будет снижаться, следуя очень сложным закономерностям диффузии газовых молекул из клеев [3]. Поэтому снова выберем простую аппроксимацию в виде параболы n -порядка для оценки параметров физических процессов в вакууме [8].

$$P_{n+1} = P_n \cdot K^n, \quad (9)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ – номера замеров после установления квазиравномерного газового потока; K – коэффициент трансформации или виртуальная координата времени, в нашем случае $K = 0,985$. По равенству (9) уже через 48 часов давление в корпусе И-2 понижается до уровня $4,64 \cdot 10^{-7}$ тор, а средняя скорость десорбции газов за следующие 15 мин – до $5,4 \cdot 10^{-12}$ тор·см³/с.

Технические параметры изделий. Краткий анализ

Данные измерений по рассмотренным методикам приведены в таблице. Кроме того, в таблицу включены требования к вакуумной плотности корпуса в виде средней скорости газонаполнения во время испытаний. Вакуумным считается соединение, натекание через которое не превышает заданный уровень. Дается оценка длительности рабочего ресурса изделий по уровню предельного давления, измеренного в [9]. Согласно ТУ на изделия при 80 °С за время эксплуатации давление в корпусе не должно превышать $5,0 \cdot 10^{-3}$ тор. Также включены сведения о количестве влаги и содержании гидроксильной группы ОН в герметичных корпусах изделий.

Параметры КРТ и технологических макетов

Параметры	КРТ 163	КРТ 219	И-1	И-2
Давление в корпусе при 80 °С, тор	$2,36 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$
Вакуумная чистота внутренних поверхностей, л·тор/с·м ²	$4,58 \cdot 10^{-5}$	$6,43 \cdot 10^{-5}$	открыт	$2,03 \cdot 10^{-6}$
Средняя скорость газонаполнения, тор·см ³ /с	$5,2 \cdot 10^{-12}$	$6,08 \cdot 10^{-12}$	–	$5,4 \cdot 10^{-12}$
Рабочий ресурс, лет	21,7	18,6	–	20,8
Содержание влаги, в объемных %	0,4	0,32	5,74	1,07
Содержание гидроксильной группы ОН, объемных %	0,1	0,45	2,67	0,29

Отметим, что прогноз не учитывает «деградацию электрических параметров в результате коррозии металлических контактов и проводников» [10]. Авторы связывают это с присутствием влаги и гидроксильной группы ОН в подкорпусном пространстве: «По применяемому в микроэлектронике стандарту ОСТ 11073.013–2008 уровень содержания влаги внутри корпуса ИС должен быть не более 0,5 объемного процента при температуре 100 °С. Измерения указали на присутствие в ИС («Микросборка» г. Зеленоград) группы ОН в количестве от 0,1 до 0,35 % независимо от количества молекул Н₂О. Основной источник – клеевые и полимерные структуры, применяемые при фиксации элементов в корпусе. Химическая активность гидроксильной группы ОН превышает активность молекул воды, поэтому при испытаниях на содержание влаги необходимо контролировать концентрацию молекул ОН».

По содержанию влаги и гидроксильной группы ОН серийные корпуса DIL-14 отвечают требованиям указанного ОСТ для интегральных схем.

В таблице приведены параметры, по которым осуществляют выбор и оптимизацию конструкции и технологических режимов для производства изделий. Установлено, что в корпусах DIP-14 и DIL-14 с микросборками КРТ уровень вакуума 10^{-5} – 10^{-4} тор после 3–5 сменных отжигов при 160 °С. Внутренние поверхности изделий имеют высокую степень вакуумной чистоты.

Установлено, что ускоренное старение КРТ можно проводить при внешнем нагреве в диапазоне 80–120 °С (см. рис. 9–11). Также 120 °С является оптимальным режимом финишной герметизации корпуса методом холодной сварки или запайкой пуклевочного отверстия. Экономия времени на этой операции не менее 3 часов.

Длительность рабочего ресурса для КРТ 163 и 219 прогнозируем по скорости газонаполнения корпусов после годовых испытаний с учетом требований ТУ. Этот параметр для макета И-2 получен из формул (8, 9) при аппроксимации экспериментальных данных. Средняя скорость является аналогом вакуумной плотности корпусов.

Отметим, что для масс-спектрального анализа получены экспериментальные образцы на LTCC-микроплатах, при сборке которых использован только клеевой монтаж. Относительная нестабильность частоты за сутки после полугодовых испытаний этих изделий в составе генераторов $7,5 \cdot 10^{-13}$.

Предложенные методики имеют большие возможности при изучении физико-химических процессов синтеза, диссоциации и сорбции на поверхностях для установления равновесного состава среды в корпусах с длительным периодом эксплуатации.

В заключение следует отметить, что внедрение масс-спектроскопического комплекса в производстве КРТ и генераторов позволит проводить конструкторские и технологические работы на уровне высоких технологий.

Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013-2020 годы (номер госрегистрации проекта в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119052890058-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахтинов В.В., Петриди Д.И., Ярош А.М. Исследование внутреннего газообмена в миниатюрных кварцевых резонаторах и генераторах-термостатах // Техника радиосвязи. 2007. Вып. 12. С. 102–107.
2. Куталев А.И., Карагузов В.И. Высокостабильный кварцевый генератор для бортовой аппаратуры // Сборник докладов Международной научно-технической конференции «Радиотехника, электроника и связь». Омск, 2011. С. 535–540.
3. Крейсберг В.А., Лунин Б.С., Захарян Р.А. Газовыделение в вакууме из некоторых термостойких клеев // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 11. С. 11–14.
4. Масс-спектрометрия остаточных газов в герметичном корпусе термостатированных кварцевых резонаторов / В.И. Струнин [и др.] // Техника радиосвязи. 2018. Вып. 3 (38). С. 82–90.
5. Каллистер У.Д., Ритвич Д.Д. Материаловедение: от технологий к применению (металлы, керамика, полимеры). М., 2011. 696 с.
6. Рот А. Вакуумные уплотнения: пер. с англ. М.: Энергия, 1971. С. 8–17.
7. Грошковский Я. Техника высокого вакуума. М.: Мир, 1975. 622 с.
8. Вейник А.И. Приближенный расчет процессов теплопроводности. М.: Госэнергоиздат, 1959. 184 с.
9. Ярош А.М., Ермоленко С.В., Ложникова Т.В. Оценка коэффициентов теплопроводности остаточного вакуума в кварцевых резонаторах-термостатах // Техника радиосвязи. 2019. Вып. 1 (40). С. 82–87.
10. Федичкин И.Л., Тюкальцев Р.В., Никитина Т.А. Масс-спектрометрический метод определения концентрации паров воды в подкорпусном пространстве микросхем // Труды Первой Российско-белорусской научно-технической конференции «Элементная база отечественной конференции». Н. Новгород, 2013. Том 1. С. 217–220.