

чивает устойчивость метода к нарушению требования нормальности закона выходной величины. Так как при кодировании каждого фактора учитывается его закон распределения, то это позволяет обрабатывать таблицы исходных данных, содержащие факторы, подчиняющиеся произвольным законам распределения (ограничение состоит в унимодальности закона распределения фактора).

Таким образом, предлагаемый метод является достаточно универсальным и может быть рекомендован для обработки результатов пассивного эксперимента в различных областях науки и техники.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шефер и др. — М. : Мир, 1977.
2. Долгов Ю. А. Модифицированный метод случайного баланса // Электрон. моделирование. — 1987. — Т. 9, № 4. — С. 79—84.
3. Федорченко С. Г. Построение модели по результатам пассивного эксперимента // Радиотехника, информатика, управление (Запорожский гос. техн. ун-т). — 1999. — № 1. — С. 106—108.
4. Львовский Е. Н. Статистические методы построения эмпирических формул. — М. : Высшая школа, 1988.

Н. Н. ПРОШКИН

Украина, г. Одесса, НИИ «Шторм»

Дата поступления в редакцию  
02.03 2000 г.

Оппонент *д. т. н. А. Л. ВАЙНЕР*

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ

*Исследованы технологические операции электрохимического травления и антидиффузионного покрытия ветвей термоэлементов, способствующие росту показателей надежности модулей.*

Проблема повышения надежности термоэлектрических модулей охлаждения — нагрева, учитывающей различные факторы [1], остается актуальной.

Рост показателей надежности достигается, с одной стороны, схемно-конструктивными решениями, с другой — выбором технологии производства и поддержанием достигнутого уровня надежности при эксплуатации.

**В** настоящее время в производстве термоэлектрических модулей (ТЭМ) широко используется следующая технологическая схема:

- получение направленных термоэлектрических кристаллов из сплавов или исходных полупроводниковых материалов;
- разрезка кристаллов одним из бездефектных методов (электроискровой с проволочным электродом или механический с использованием алмазного диска или струны);
- обработка (подготовка) поверхности и лужение ветвей термоэлементов;
- получение рисунка металлизации на керамических теплопереходах;
- одновременная коммутация ТЭМ в многоместном приспособлении (кондукторе).

Технологический процесс изготовления полупроводниковых термоэлектрических кристаллов достаточно отработан, и качество здесь обеспечивается

прежде всего высоким уровнем технологического оборудования и квалификацией рабочих и ИТР.

Современное производство ТЭМ выдвигает на первый план проблему экспрессности и достоверности контроля основных параметров кристаллов. Существующие методики и измерительные средства контроля предусматривают отдельное измерение параметров кристаллов и необходимость разрезки их на части размером до 20 мм, что приводит к снижению процента выхода годного материала. Методы измерения, в свою очередь, отличаются разнообразием и, как правило, невысокой точностью и низкой производительностью. Такое положение обусловлено многими причинами, и в частности тем, что в отличие от других, почти все производители ТЭМ пользуются установками контроля индивидуально изготовленного.

Следующим существенным моментом в технологической цепочке является *разрезка термоэлектрических кристаллов* на ветви термоэлементов и их обработка, т. е. подготовка рабочих поверхностей к залуживанию. Использование электроискрового оборудования позволило значительно ускорить процесс разрезки кристаллов, а разрезка с применением ЧПУ позволит исключить ошибки оператора и автоматизировать процесс. Для ветвей термоэлементов с малыми габаритами перспективным представляется способ механической разрезки на установке струнной резки.

*Обработка (подготовка) поверхности* полученных после разрезки ветвей термоэлементов осуществляется в основном механическим и химическим способами. Каждый из этих способов выбирается в зависимости от метода обработки ветвей (например,

при электроискровой разрезке образуется обожженный слой до 30 мкм, значительно отличающийся от параметров ветвей и требующий полного его удаления). Механический способ обработки трудоемок, т. к. требует индивидуальной обработки ветвей. Химический способ не всегда позволяет в достаточной степени обработать поверхность ветвей термоэлементов. Представляется целесообразным освоение способа электрохимического травления материала, обладающего на порядок меньшей трудоемкостью по сравнению с механическим.

В качестве контактных пластин для коммутации ветвей термоэлементов используются медные пластины. Вместе с тем диффундируя в полупроводниковый материал, медь значительно ухудшает характеристики и надежность ТЭМ. Для защиты от проникновения меди в припой (и — дальше — в полупроводниковый материал ветви) применяются методы электроосаждения припоя либо металла на контактные пластины или прямое залуживание контактных пластин более высокотемпературным припоем.

Наиболее распространенными припоями, используемыми в термоэлектрическом приборостроении для лужения и пайки термоэлементов, являются сплавы системы «висмут — олово», «висмут — сурьма» и «висмут — олово — сурьма» с различными соотношениями компонентов. Припой системы «висмут — сурьма» с содержанием сурьмы от 1 до 10% используется в основном в качестве подслоя для защиты от диффузии материала контактных шин в материал термоэлементов, на который затем наносится любой из стандартных припоев, например ПОС-61. Высокая температура плавления припоя «висмут — сурьма» (порядка 280 — 300°C) требует высокой квалификации монтажника (лудильщика).

Для использования стандартных припоев необходимо металлизировать поверхности контакта термоэлектрического материала с припоем. Имеется ряд методов нанесения металлических покрытий, из которых наиболее известными и технологичными являются испарение металлов в вакууме, гальваническое и химическое осаждение.

Для получения качественных покрытий необходимы:

- высокие адгезионные свойства (механическая прочность на разрыв не менее 3 кгс/мм<sup>2</sup>);
- согласование по КТР с термоэлектрическим материалом;
- высокая устойчивость к температурным воздействиям;
- отсутствие вредных примесей (по отношению к термоэлектрическому материалу);
- низкое контактное сопротивление (порядка 10<sup>-6</sup> Ом·см<sup>2</sup>);
- минимальная взаимная диффузия.

Как показали исследования, подходящим материалом являются металлы группы Fe (Ni, Co). Однако их свойства (в качестве контактных покрытий) очень зависят от метода их нанесения и качества подготовки поверхности термоэлектрического материала. Наиболее простым с точки зрения технологичности является метод химического осаждения. Этот ме-

тод не требует сложного и дорогостоящего оборудования, как это имеет место в случае вакуумного напыления. Контактные сопротивления, получаемые на образцах с химическим осаждением никеля, составляет (3...6)·10<sup>-6</sup> Ом·см<sup>2</sup>. Однако механическая прочность таких контактов недостаточно высока.

При лужении ветвей термоэлементов используются следующие флюсы:

- водный раствор хлористого цинка, хлористого аммония и хлористого кобальта (никеля);
- насыщенный раствор хлористого цинка с добавлением соляной кислоты;
- насыщенный раствор хлористого аммония в глицерине.

Все эти флюсы содержат возгоняющие и кислотные компоненты, при их использовании не всегда могут учитываться температурные условия пайки. Поэтому важным является разработка флюсов, обладающих более активными свойствами, содержащих однокомпонентную основу, не содержащих водяные пары, нейтральных по отношению к материалу термоэлементов и учитывающих температурные условия пайки.

Проблема получения рисунка металлизации на керамических теплопереходах (пластины из оксида алюминия) является типичной для микроэлектронной техники. Очевидно, что при создании технологии изготовления теплопереходов ТЭМ должны привлекаться методы фотолитографии, применяемые в микроэлектронике.

При коммутации ТЭМ число спаиваемых подвижных элементов исчисляется несколькими сотнями, что значительно влияет на качество спаиваемых ТЭМ. Необходим достаточно простой способ получения монтажных плат (керамических пластин с контактными шинами необходимой толщины). Это может быть предварительное спаивание контактных шин с теплопереходами либо формирование контактных шин гальваностегией.

Коммутация является наиболее трудоемкой и ответственной операцией при изготовлении ТЭМ. В ТЭМ, включающих значительное число спаев, отказы чаще всего имеют место по причине нарушения контактов. В настоящее время пайка и коммутация ТЭМ производятся на терморегулируемых поверхностях (электролитках с закрытой спиралью). Процесс пайки длителен, разогрев поверхности контактов неравномерен, что приводит к температурному перекоосу, увеличению времени расплавления припоя и, как следствие, к некачественному соединению (увеличению контактного сопротивления), снижению энергетических характеристик ТЭМ. Необходим способ, обеспечивающий кратковременный разогрев. Существуют способы локального разогрева в местах контактов за счет использования ИК-излучения, а также пайка в паровой фазе.

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования вопросов электрохимического травления ветвей термоэлементов и получения антидиффузионных покрытий методом химического замещения. Эти операции технологического процесса изготовления ТЭМ являются наиболее критич-

ными с точки зрения обеспечения надежности в процессе эксплуатации ТЭМ.

Разработаны способ и состав *электрохимического травления* в щелочной среде при использовании внутреннего химического источника тока [2, 3]. Исследованы различные составы, используемые при травлении термоэлектрических сплавов на основе теллурида висмута. Наиболее эффективным является водный раствор трехзамещенного лимоннокислого натрия с гидратом окиси калия.

Ветви термоэлементов подвергались травлению контактированием в растворе с более электроотрицательным металлом (например, алюминием). На шкале стандартных потенциалов алюминий и компоненты термоэлектрического материала достаточно далеко отстоят друг от друга, что позволяет получить в щелочном растворе разность потенциалов между ними 1,2 – 1,4 В.

В результате взаимодействия между алюминием и термоэлектрическим материалом инициируются электрохимические реакции, разрушающие силы взаимодействия теллура и селена в плоскостях спайности с одновременным выделением водорода (от травления алюминия) и синтезированием  $TeH_2$  и  $SeH_2$ . Последние растворяются в водной щелочной среде. Кроме того, выделяющийся водород предохраняет поверхность халькогенида от окисления.

В сложном электрохимическом взаимодействии между элементами полупроводниковой композиции и алюминием внутренние электролитические процессы преобладают над химическими и приводят к избирательному усилению растворения  $Te$  и  $Se$ . Поверхность термоэлектрического материала получает развитие за счет образования микроскопических полос травления халькогенидов в направлении плоскостей спайности, обогащается висмутом и сурьмой и их соединениями, хорошо смачиваемыми висмутосурьмянистыми припоями.

Смачиваемость поверхности термоэлементов припоем состава (% мас.)  $Bi\ 53 + Sn\ 42 + Sb\ 5$  с температурой плавления  $140^\circ C$  при использовании флюса – 20%-ного раствора гликолината хлорида никеля в гликоле – после электрохимического травления составила менее 3 с. Прочность сцепления припоя с поверхностью термоэлементов показана в **табл. 1**.

Таблица 1

*Прочность сцепления припоя с поверхностью термоэлементов (кгс/мм<sup>2</sup>)*

Состав раствора, % мас.	Тип проводимости	
	n-тип	p-тип
(0,5...1,0) $MNa_2CO_3$	1,7	1,8
5% $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5H_2O + 1\% KOH$	1,9	2,2
10% $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5H_2O + 1\% KOH$	2,2	2,5

*Защиту термоэлектрического материала от диффузии примесей* осуществляют металлизацией термоэлементов.

Нами исследована возможность получения антидиффузионных покрытий на медных контактных

пластинах и термоэлементах способом, принципиально отличным от известных и основанном на проведении гетерогенной реакции в органическом растворителе [4].

Известно, что растворение солей никеля в многоатомных спиртах сопровождается образованием комплексов типа  $[Me(R)_3]X_2$ , где  $Me$  – металл,  $R$  – многоатомный спирт (глицерин, этиленгликоль),  $X$  –  $Cl_2^-$ ,  $SO_4^{--}$  и др. Комплексные соли (глицеринат и гликолинат хлорида никеля) при растворении в многоатомных спиртах образуют сольваты. При их кипячении происходит сольволиз с образованием промежуточных продуктов. Металлическая подложка, помещенная в кипящий раствор, покрывается металлом комплексной соли (никель). Продукты сольволиза катализируют гетерогенную реакцию, при которой происходит не осаждение металла покрытия, а замещение им металла подложки. Существенным отличием замещенных покрытий от осажденных является их высокая прочность сцепления с основой и (при небольшой толщине – 0,6 – 1,5 мкм) возможность достижения высокой плотности.

Осуществляемая таким образом металлизация термоэлементов обеспечивает хорошую смачиваемость материала олововисмутowymi припоями. Однако для лужения и пайки свинецсодержащими припоями, например ПОС-61, получаемая толщина покрытия недостаточна. В связи с этим покрытия использовались как подслои, на который дополнительно осаждали слой никеля толщиной 3 – 5 мкм. При использовании замещенных покрытий в качестве подслоя под осаждение прочность сцепления последних с термоэлектрическим материалом возрастает в два раза и становится равной прочности самого материала.

Таблица 2

*Прочность сцепления никелевых покрытий с термоэлектрическим материалом (кгс/мм<sup>2</sup>)*

Вид покрытия	Тип проводимости	
	n-тип	p-тип
Никелевое покрытие, получаемое вакуумным напылением	Около 1,0	
Никелевое покрытие, осажденное	1,3	0,98
Никелевое покрытие, замещенное	2,4	2,5
Никелевое покрытие, осажденное, с подслоем замещенного никеля	2,7	2,6

Результаты определения прочности сцепления с термоэлектрическим материалом никелевых покрытий, полученных различными способами, представлены в **табл. 2**.

Комплексные соли при растворении в полярных растворителях являются одновременно высокоактивными флюсами с одним активным компонентом [5, 6]. Высокая активность флюсов обусловлена тем, что при контакте с поверхностью термоэлектрического

Таблица 3

Активность флюсов при низкотемпературной пайке термоэлементов

Активная составляющая флюса	Растворитель	Смачиваемость припоями состава (% мас.):		Контактное сопротивление, $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	
				Тип проводимости	
		Sn 43 Bi 57	Sn 42 Bi 53 Sb 5	n-тип	p-тип
ZnCl <sub>2</sub> (насыщенный раствор)	Вода	Удовлетворит.	Хорошее	1,9–2,5	1,6–2,2
NH <sub>4</sub> Cl	Глицерин	Удовлетворит.	Удовлетворит.	1,3–1,5	2,8–2,9
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O ZnCl <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> Cl	Вода	Хорошая	Хорошая	2,8–2,9	2,6–3,0
[Ni(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·Cl <sub>2</sub>	Гликоль	“	“	1,9	2,0
[Ni(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·Cl <sub>2</sub>	Глицерин	“	“	1,1	1,3

материала при лужении из комплексной соли выделяется металлический никель, активизирующий паяемую поверхность и снижающий поверхностное натяжение расплава припоя. Это приводит к его хорошему растеканию по нагретой поверхности материала.

В сравнении с известными флюсами, применяемыми для лужения термоэлектрического материала, предложенные флюсы:

- высокоактивны при облуживании термоэлементов – даже без предварительной их активации;
- характеризуются пониженным дымообразованием при температурах выше 200°C и отсутствием его при меньших температурах лужения;
- нейтральны.

Результаты сравнения различных флюсов приведены в **табл. 3**.

\*\*\*

В продолжение проведенных исследований и на их основе становится возможным решение перспективных вопросов коммутации и автоматизированной сборки унифицированных термоэлектрических модулей.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Вайнер А. Л., Водолагин В. Ю., Прошкин Н. Н. Обеспечение надежности и долговременной стабильности термоэлектрических охладителей // Тепловые режимы и охлаждение радиоэлектронной аппаратуры. – 1995. – № 1–2. – С. 31–33.

2. Пат. 11149 Украины. Розчин для хімічного і контактного з алюмінієм травлення поверхні напівпровідникових термоелементів / В. А. Песков, Н. Н. Прошкін. – 1996. – Бюл. № 4.

3. Пат. 11467 Украины. Спосіб підготовки поверхні напівпровідникових матеріалів до лудіння / В. А. Песков, В. Ю. Водолагін, Н. Н. Прошкін. – 1996. – Бюл. № 4.

4. Пат. 8637 Украины. Склад для нанесення нікельових покриттів / В. А. Песков, Н. Н. Прошкін. – 1996. – Бюл. № 3.

5. А. с. 1169798 СССР. Флюс для пайки и лужения / В. А. Песков, Н. Н. Прошкин. – 1985. – Б.И. № 28.

6. А. с. 1189894 СССР. Флюс для горячего лужения и пайки / В. А. Песков, Н. Н. Прошкин. – 1985. – Б.И. № 41.

#### «МИКРОЭЛЕКТРОНИКА И ИНФОРМАТИКА–2000»

Московский государственный институт электронной техники (Технический университет)  
приглашает **16–18 ноября 2000 г.** принять участие в работе

**3–й Международной научно-технической конференции «Электроника и информатика – XXI век».**

**Научные направления работы конференции  
(по секциям)**

1. Физика и технология микро– и нанoeлектроники.
2. Материалы и оборудование электронной техники.
3. Проектирование ИС и систем.
4. Микросистемы и микромеханика.
5. Информационно–управляющие системы.
6. Телекоммуникационные системы и связь.
7. Биомедицинская электроника.
8. Менеджмент и маркетинг в электронике.
9. Гуманитарные проблемы информатизации.

**Адрес Оргкомитета:**

103498, Москва, К–498,  
Московский государственный институт  
электронной техники (МИЭТ), ОНТИ,  
на конференцию «ЭИнф–XXI век».  
Телефон: (095) 532–98–30  
Факс: (095) 530–54–29

Ответственный секретарь – Харач Валентина Павловна.