

## РЕФЕРАТ

Обсяг роботи: 83 сторінки, 38 ілюстрацій, 12 таблиць, 32 джерела літератури.

У багатьох випадках традиційні методи з'єднання компонентів електронних пристроїв мають обмеження у застосуванні. Це пов'язано з тим, що нагрів компонентів у всьому об'ємі та інтенсивне тепловиділення під час процесу паяння призводять до перегрівання зразків та їх термічного пошкодження. Використання реакційної багатошарової фольги для з'єднання дозволяє забезпечити дуже швидкий (до 1 секунди) та локальний (на поверхні контакту) нагрів зразків, таким чином, уникнувши термічного пошкодження компонентів. Тому, дослідження умов отримання методом реакційного паяння з'єднань та їх властивостей є важливим та актуальним завданням сучасного матеріалознавства.

Виконання магістерської дисертації здійснювалося в рамках науково-дослідної роботи кафедри прикладної фізики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та відділу парофазних технологій неорганічних матеріалів Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона НАНУ у зв'язку з науковою роботою за відомчою тематикою «Розробка наукових засад технології реакційної пайки компонентів електронних пристроїв, що запобігає їх нагріванню».

Метою роботи є встановлення умов отримання якісних паяних з'єднань мідних пластин методом реакційного паяння. Для виконання мети було поставлено ряд задач, а саме: змодельовати поширення реакції СВС у плакованій реакційній багатошаровій фользі у її вільному стані, а також за її контакту з теплопровідними пластинами; з'ясувати вплив характеристик мікроструктури багатошарової фольги, розміщеної в зоні з'єднання, на поширення в ній фронту реакції СВС; дослідити мікроструктуру та електропровідні характеристики з'єднань мідних пластин, отриманих з використанням реакційної багатошарової фольги Ni/Al: плакованої прошарком нерекційного матеріалу та без нього.

Об'єктом дослідження є з'єднання мідних пластин, отримані з використанням реакційної багатошарової фольги Ni/Al як локального джерела тепла. Предметом дослідження є умови отримання з'єднань мідних пластин з використанням реакційної багатошарової фольги Ni/Al як локального джерела тепла, структурні та електропровідні характеристики отриманих з'єднань. Дослідження структури та мікроструктури з'єднань здійснювалося методами оптичної мікроскопії за допомогою оптичного мікроскопа Neophot 32 та методами електронної мікроскопії за допомогою електронного мікроскопа РЕМ-106И. Оцінка електропровідності з'єднань здійснювалася шляхом аналізу термограм, отриманих за умови пропускання струму через паяні з'єднання

Наукова новизна одержаних результатів: методами структурних досліджень показано, що плакування РБФ поліпшує структурні характеристики з'єднань, отриманих методом реакційного паяння. Створено модель поширення реакції СВС у плакованій реакційній багатошаровій фользі у її вільному стані, яка враховує втрати тепла на нагрів, можливе плавлення та, в окремих випадках, випаровування плакованого прошарку.

Отримані результати є важливими для розробки технології реакційного паяння компонентів електронних пристроїв, зокрема, для оптимізації умов отримання з'єднань методом реакційного паяння.

Результати досліджень були оприлюднені на дев'ятій міжнародній конференції молодих вчених «Welding and Related Technologies» та на шістнадцятій всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики». Результати досліджень були опубліковані у відповідних матеріалах і тезах даних двох конференцій.

РЕАКЦІЙНА БАГАТОШАРОВА ФОЛЬГА, ЕКЗОТЕРМІЧНА РЕАКЦІЯ, САМОПОШИРЮВАНИЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ (СВС), ПАЯННЯ, З'ЄДНАННЯ, МІКРОСТРУКТУРА

## ABSTRACT

Work content: 83 pages, 38 illustrations, 12 tables, 32 references.

In many cases, conventional techniques for joining electronic components have limitations in applications. Due to heating the entire volume of components and the intense heat generation during the soldering process, overheating and thermal damage of the components occur. The use of a reactive multilayer foil for joining enables a very rapid and local heating of samples, thus avoiding the thermal damage of components. Therefore, the study of the fabrication conditions of copper joints made by reactive joining and their properties is an important and urgent task of modern materials science.

Accomplishment of this thesis was carried out as a part of the research work of the department of applied physics at the National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” and the department of vapour-phase technologies of inorganic materials at the E. O. Paton Electric Welding Institute, in connection with the scientific work on a subject "Development of scientific basis of reactive joining technology for the electronic components, which prevents their heating".

The aim of the work is to establish the fabrication conditions of high-quality soldered copper joints made by reactive joining. In order to accomplish the aim, a number of objectives was set, such as: to simulate the SHS reaction propagation in a plated reactive multilayer foil in its free state, as well as for its contact with the heat-conducting material; to find out the influence of the microstructural characteristics of a multilayer foil in the bond area on the SHS reaction propagation; to investigate the microstructure and electrical conductivity of copper joints made using a Ni/Al reactive multilayer foil with or without a plated layer of non-reactive material.

The object of the study is the copper joints made using a Ni/Al reactive multilayer foil as a local heat source. The scope of the study is the fabrication conditions of copper joints made by reactive joining, structural and electrical conductivity characteristics of the joints. The structure and microstructure of the joints were investigated using Neophot 32

optical microscope, as well as REM-106I electron microscope. The electrical conductivity of the joints was evaluated using infrared thermography.

Scientific novelty of the results: as a result of structural studies it is shown that plating of a reactive multilayer foil improves the structural characteristics of the joints made by reactive joining. A model was developed for the SHS reaction propagation in a plated reactive multilayer foil in its free state. The model takes into account the heat losses due to heating, melting and, in some cases, evaporation of the plated layer.

The findings of the study are important for the development of the reactive joining technology for the electronic components, in particular, to optimize the joint fabrication conditions.

The research results were proclaimed on the ninth International Conference of young scientists on Welding and Related Technologies and on the sixteenth All-Ukrainian students, postgraduates and young scientists research and development conference "Theoretical and applied problems of physics, mathematics and computer science". The research results were published in the corresponding materials and theses of these three conferences.

REACTIVE MULTILAYER FOIL, EXOTHERMIC REACTION, SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS), SOLDERING, JOINING, MICROSTRUCTURE



## ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів.....	10
Вступ.....	11
1 Літературний огляд .....	13
1.1. Традиційні методи з'єднання плат .....	13
1.2. Структура та властивості реакційної багатошарової фольги Ni/Al .....	17
1.2.1. Моделі поширення реакції СВС у реакційній багатошаровій фользі.....	19
1.2.2. Закономірності поширення реакції СВС у реакційній багатошаровій фользі Ni/Al .....	22
1.3. Приклади з'єднання матеріалів за допомогою реакційного паяння .....	24
Висновки до розділу 1 .....	30
2 Методики та обладнання .....	32
2.1. Метод отримання реакційної багатошарової фольги Ni/Al .....	32
2.2. Методика аналізу реакційної здатності багатошарової фольги Ni/Al .....	36
2.3. Метод отримання з'єднань з використанням реакційної багатошарової фольги Ni/Al .....	37
2.4. Методи дослідження мікроструктури реакційної багатошарової фольги Ni/Al та з'єднань.....	39
Висновки до розділу 2.....	41
3 Теоретичний аналіз умов отримання нероз'ємних з'єднань шляхом ініціювання реакції свс у зоні контакту.....	43
3.1. Модель поширення реакції СВС у плакованій реакційній багатошаровій фользі в її вільному стані.....	43
3.1.1. Термодинамічний стимул утворення $\delta$ -фази на 1 атом плакованої реакційної багатошарової фольги .....	45

3.1.2. Втрати теплоти на нагрів, можливе плавлення та випаровування плакованого прошарку .....	47
3.2. Вплив плакованого прошарку на температуру та швидкість руху фронту реакції СВС за відсутності контакту з теплопровідними пластинами .....	48
3.3. Модель поширення реакції СВС у плакованій реакційній багатошаровій фользі за умови тепловідведення.....	51
3.3.1. Тепловідведення на 1 атом плакованої фольги.....	52
3.3.2. Рівняння для визначення максимальної температури фронту плакованої фольги за умови тепловідведення.....	53
3.3. Дослідження впливу характеристик мікроструктури багатошарової фольги, розміщеної в зоні з'єднання, на поширення в ній фронту реакції СВС .....	54
Висновки до розділу 3.....	57
4 Властивості з'єднань мідних пластин, отриманих методом реакційного паяння...	58
4.1. Структура паяних з'єднань мідних пластин.....	58
4.1.1. Структурні характеристики з'єднань, отриманих з використанням реакційної багатошарової фольги Ni/Al.....	59
4.1.2. Вплив плакованого прошарку олова на мікроструктуру паяних з'єднань мідних пластин .....	62
4.1.3. Вплив плакованого прошарку вісмуту на мікроструктуру паяних з'єднань мідних пластин .....	69
4.2. Оцінка електропровідності паяних з'єднань .....	74
Висновки до розділу 4.....	77
Висновки .....	79
Список використаних джерел .....	80

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І  
ТЕРМІНІВ**

СВС – самопоширюваний високотемпературний синтез

РБФ – реакційна багатошарова фольга

ІМС – інтерметалідна сполука

## ВСТУП

У багатьох задачах мікроелектроніки напівпровідникові пристрої повинні бути приєднані до друкованої плати без термічного пошкодження. Крім того, проводиться розробка нових пристроїв на основі комплексних біоелектрохімічних мікросистем з термочутливими компонентами або матеріалів із різними коефіцієнтами термічного розширення. В таких випадках використання традиційних методів з'єднання призводить до перегріву компонентів та їх термічного пошкодження внаслідок інтенсивного тепловиділення та нагріву компонентів у всьому об'ємі.

У зв'язку з цим, існує потреба в розробці нового методу з'єднання компонентів електронних пристроїв, за якого, замість нагріву компонентів у цілому, тепло локалізується лише на межі з'єднання. Таким методом може слугувати метод реакційного паяння, що полягає у використанні реакційної багатошарової фольги в якості джерела локального тепла для з'єднання компонентів. Це забезпечується шляхом ініціації екзотермічної реакції самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) в реакційній багатошаровій фользі.

Серед матеріалів, для яких вже було застосовано метод реакційного паяння: нержавка сталь, титанові сплави, металеве скло, кремнієві пластини, кераміки, полімери, мікроелектронні пристрої та ін. Вирішальною перевагою цієї технології є обмеження інтенсивного тепловиділення за рахунок дуже короткого (мілісекунди) часу нагріву компонентів, що дозволяє запобігти їх перегріву та термічному пошкодженню.

У даній роботі досліджено умови отримання методом реакційного паяння паяних з'єднань мідних пластин, їхня структура та електропровідні властивості. Метою роботи є встановлення умов отримання якісних паяних з'єднань мідних пластин методом реакційного паяння. Якість з'єднань оцінюється з точки зору їх структурних та електропровідних характеристик.

Для виконання мети було поставлено ряд задач, а саме:

1. Розробити модель поширення реакції CBC у плакованій реакційній багатошаровій фользі у її вільному стані, а також за її контакту з теплопровідними пластинами.

2. Дослідити мікроструктуру з'єднань мідних пластин, отриманих з використанням реакційної багатошарової фольги Ni/Al: плакованої прошарком нерекційного матеріалу та без нього.

3. Дослідити електропровідні характеристики з'єднань мідних пластин, отриманих з використанням реакційної багатошарової фольги Ni/Al: плакованої прошарком нерекційного матеріалу та без нього.

На основі розроблених моделей було визначено вплив плакованого шару реакційної багатошарової фольги Ni/Al на характеристики процесу реакції CBC у її вільному стані. Розраховано необхідні для отримання якісного з'єднання композиційні та структурні характеристики реакційної багатошарової фольги.

Методами структурних досліджень у роботі було показано, що використання реакційної багатошарової фольги забезпечує отримання з'єднання мідних пластин. Дослідження температурного розподілу в зоні отриманих з'єднань показало, що їх електропровідні характеристики порівняні з отриманими традиційним методом паяння.

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

У даному розділі розглядаються особливості та недоліки традиційного паяння, й можливості використання реакційної багатошарової фольги як локального джерела тепла для отримання нероз'ємних з'єднань методом реакційного паяння.

#### 1.1. Традиційні методи з'єднання плат

Паяння є основною технологією монтажу електронних компонентів. Паяні з'єднання електронних компонентів давно вважаються слабкою ланкою електронних приладів, і надійність кожного індивідуального з'єднання може контролювати загальну тривалість життя електронного приладу [1].

Паяння – це метод, який використовується для отримання нероз'ємних електричних та механічних з'єднань між металевими матеріалами, жоден з яких не плавиться в процесі з'єднання. Хоча існує безліч різних процесів, що використовуються в паянні, всі вони включають чотири основні складові: основні метали, припій, флюс і теплота [2].

Основний метал реагує з розплавленим припоєм, утворюючи інтерметалідну сполуку (ІМС), яка встановлює зв'язок між двома матеріалами. Це є основою міцного з'єднання. Наданої теплоти має бути достатньо для розплавлення припою (зазвичай застосовується температура на 30-40 °C вище за температуру плавлення припою), але недостатньо для того, щоб викликати плавлення металів, що з'єднуються. Товщина інтерметалідного шару збільшується з температурою та часом паяння. Оскільки ІМС є крихкими, з'єднання може стати крихким, якщо товщина інтерметалідного шару завелика.

В електроніці основним металом, як правило, є мідь або сплав 42Н (FeNi42), що застосовуються у виготовленні друкованих плат, провідників та контактів [2].

Виключне використання міді обумовлено її хорошою провідністю, здатністю приймати на себе інші покриття, хорошою пластичністю і, що дуже важливо, однорідністю з матеріалами металізації елементів міжз'єднань (наскрізних і глухих отворів), які теж виконуються міддю [3]. Якщо на припої чи на основних металах утворюються продукти окиснення, то якість з'єднання погіршується. Тому в паянні часто застосовують флюс, який наносять на поверхню основних металів, щоб запобігти окисненню під час нагрівання і видалити попередньо наявні оксидні плівки [2].

Найпоширенішими методами паяння електронних компонентів є паяння хвилею припою (англ. wave soldering) та паяння оплавленням дозованого припою (англ. reflow soldering).

Переважає більшість друкованих плат з металізованими отворами монтуються за допомогою паяння хвилею припою. Принцип методу полягає в тому, що плата прямолінійно проводиться конвеєрною системою через гребінь хвилі припою. Існує кілька секцій, які повинна пройти плата, щоб забезпечити задовільне паяння: нанесення флюсу, попередній нагрів та, власне, паяння. Флюс зазвичай наноситься розприскуванням. Попередній нагрів необхідний для того, щоб нагріти монтажну збірку до необхідної температури перед введенням припою. Нагрівання зменшує кількість часу, коли рідкий припій контактує з платою, обмежуючи кількість утвореної ІМС та мінімізуючи тепловий удар під час процесу [2].

За паяння хвилею припою виникає безліч проблем, пов'язаних з конструкцією плат і з особливостями процесу паяння, зокрема: потужний термоудар для плати і монтованих компонентів; ефект затінення виводів компонента іншими компонентами, які обмежують доступ хвилі припою до відповідних контактних площадок (непропаї); велика кількість дефектів паяння за малої відстані між монтажними елементами [3].

Компоненти, монтовані на поверхні плати, потребують клею, щоб утримувати їх у певному положенні протягом паяння хвилею припою. У паянні оплавленням дозованого припою паяльна паста має подвійну функцію: припою для з'єднання та клею для точного розташування компонентів. Паяльна паста, як правило,

наноситься на мідні контактні площадки друкованої плати за допомогою екранного принтера. Після цього на них розміщують електронні компоненти. Плата з прикріпленими компонентами пропускається конвеєром через конвекційну піч для попереднього нагріву монтажної збірки, активізації флюса та розплавлення (або переплавлення) паяльної пасти. Вся процедура паяння триває приблизно три хвилини [3].

В конвекційній печі плата послідовно проходить як мінімум чотири температурних зони:

1. Зона попереднього нагріву (25-150 °C)
2. Зона прогрівання (150-180 °C)
3. Зона розплавлення припою – паяння (200-210 °C)
4. Зона охолодження (30-50 °C)

На першій стадії відбувається плавний нагрів плати та електронних компонентів. Попередній нагрів сприяє видаленню летючих компонентів із флюса та надлишків вологи з паяльної пасти. На другій стадії температура плати та компонентів досягає температури плавлення припою. Відбувається активізація флюса, що змочує виводи компонентів і контактних площадок плати і видаляє окиси. Ця стадія повинна забезпечити врівноваження температури всіх компонентів на платі. На третій стадії відбувається плавлення паяльної пасти. Активованій флюс знижує поверхневий натяг паяльної пасти і підвищує змочуваність паяних поверхонь. На останньому етапі відбувається плавне пониження температури для рівномірного охолодження компонентів та плати [3].

Сучасні конвекційні печі використовуються, зокрема, для паяння QFN мікросхем або потужних світлодіодів виконаних в SMD корпусі. До недоліків конвекційного паяння можна віднести великий цикл встановлення стійких температурних профілів. За перерви в роботі (однотимний або двотимний режим) доводиться рахуватися з необхідністю очікування виходу печі на режим і технологічного тестування якості паяння перед першим запуском партії на паяння. [3].



Бажаючи досягти максимальної продуктивності процесу монтажу, виробники вибирають групові методи пайки, тоді технологічний цикл пайки не перевищує двох хвилин. При цьому пропають всі з'єднання за один цикл. Однак при груповому нагріванні нагріваються і компоненти, що буває вкрай небажано для апаратури з високим рівнем надійності. Тоді використовують селективне паяння, за якого нагріваються тільки виводи компонентів.

При селективному паянні нагрів ведеться від точки до точки, так що весь монтажний виріб і монтовані елементи при цьому залишаються холодними. До селективного паяння відносяться: паяння нагрітим інструментом: паяльником, нагрітим електродом, інфрачервоним, світловим або лазерним променями. Селективний нагрів має певну перевагу порівняно із груповим, оскільки нагрів відбувається лише в тих ділянках виробу, які підлягають паянню. Проте, як групові, так і селективні традиційні методи паяння можуть призводити до виникнення типових дефектів паяння [3].

Розглянемо найпоширеніші дефекти паяння, особливо ті, виникнення яких пов'язане з температурними факторами стандартного процесу паяння.

Найпоширеніший дефект паяння – «холодне паяння». При тестуванні безпосередньо у виробництві цей дефект не розпізнається (за винятком інфрачервоного контролю). Окиснення контактних поверхонь створює ефект нестійкого контакту. Більш того, окиснені поверхні не дозволяють відновити якість з'єднання при повторному паянні (ремонті). Причини «холодного паяння» пов'язані з усіма елементами технології монтажу, зокрема: недостатній прогрів; ослаблення активності флюсу через перегрів або сильне забруднення спаяних поверхонь; окиснення порошкоподібного припою в пасті і т.д.

Інший дефект паяння, відсутність змочування, проявляється у відсутності або недостатності покриття припоєм контактної поверхні або виводу. З частини спаяних поверхонь припій скочується. На змочування значно впливають час, температура і середовище паяння. Недостатній прогрів або внаслідок малого часу нагріву, або в результаті занадто низької температури призводить до неповної хімічної взаємодії флюсу з поверхнею, а також неповного змочування поверхні. Однак надмірний

перегрів при оплавленні призводить до надмірного окиснення поверхонь контактних ділянок і виводів, а також випалить більше флюсу. Тому обидва явища є причиною незадовільного змочування.

Ще один дефект – розчинення покриттів. В результаті розчинення основного металу розплавленим припоєм під час паяння, з'єднання може бути насичене цими сторонніми для нього металами і окремими утвореннями, які можуть містити значну кількість частинок ІМС. Дуже часто поверхня паяного з'єднання може виглядати «піщаною» внаслідок наявності на поверхні цих частинок. У разі надмірного розчинення покриттів виводів і контактних ділянок друкованих плат поверхня може бути повністю зруйнована для змочування припоєм. Руйнування покриттів при паянні може бути викликане, зокрема, такими причинами, як висока активність флюсу; висока температура паяння; тривалий час перебування при температурі, що перевищує температуру ліквідусу припою, при паянні.

Інші поширені дефекти, які виникають, включають в себе: утворення кульок припою, утворення пустот, відтік припою, ефект подушки (розташування виводу на припої, яке виглядає як вивід, що лежить на подушці, без утворення електричного контакту) тощо [3].

Як видно, більшість дефектів при стандартному паянні виникають внаслідок значного перегріву компонентів або нерівномірним нанесенням припою і / або флюсу. Все це пов'язано з методологією проведення процесу з'єднання. Поліпшити процес і, таким чином, уникнути в тій чи іншій мірі виникнення дефектів можливо, використовуючи реакційну багатошарову фольгу як локальне джерело тепла.

## **1.2. Структура та властивості реакційної багатошарової фольги Ni/Al**

Реакційні багатошарові фольги (РБФ), які складаються з шарів на основі інтерметалідоутворюючих елементів А і В (рис. 1.1), є новим класом наноструктурних матеріалів, які розглядають як локальні джерела тепла для забезпечення процесів зварювання чи паяння [4]. За умови локального нагріву РБФ

у ній активізується дифузійне перемішування, в результаті чого шари А і В вступають в хімічну реакцію синтезу з утворенням ІМС, що супроводжується інтенсивним виділенням тепла. Це стимулює атомне перемішування в сусідніх ділянках фольги в результаті чого виникає реакція СВС, яка поширюється вздовж усієї фольги.

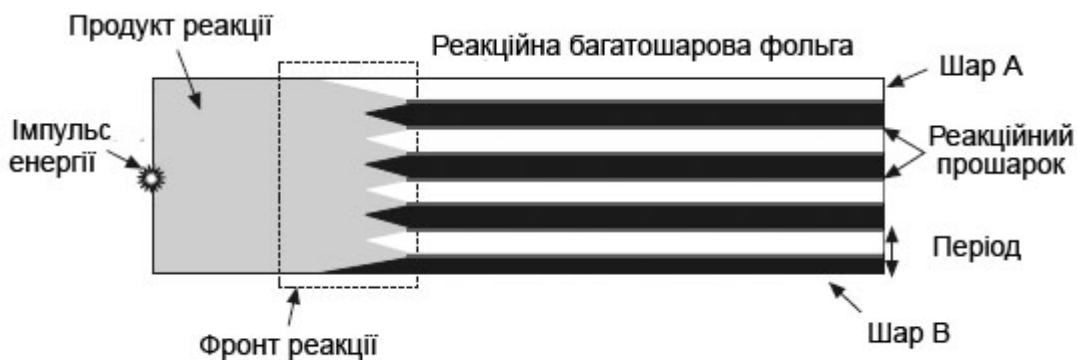


Рис. 1.1 – Схематичне зображення процесу проходження реакції СВС у багатошаровій реакційній системі А/В

Для того, щоб ініціювати реакцію СВС, необхідно локально нагріти невелику ділянку РБФ до певної температури. Зокрема, для систем на основі алюмінідів екзотермічна реакція починається за температури на 300-400 градусів нижче температури плавлення алюмінію. Так, за швидкості нагріву 40 К/хв в системі Ni/3Al реакція СВС ініціюється в інтервалі 480-540 К [5], а в системах Ti/Al і Ti/3Al – в інтервалі 600-650 К [5]. Тому з практичної точки зору ініціація реакції СВС у РБФ не представляє складності. Для цього здійснюються різноманітні методи, такі як підпал РБФ нагрітим дротом, електричною іскрою, лазерним імпульсом та ін.

Швидкість поширення фронту реакції СВС, ініційованої в РБФ, може досягати 30 м/с, з максимальною температурою в діапазоні від 1000 до 3000 °С [6], а швидкість локального нагріву піднімається до  $10^9$  К/с [4]. Параметри реакції СВС можна «регулювати» шляхом зміни товщини шарів РБФ, їх кількості або хімічних елементів, з яких вони складаються. Таким чином, багатошарова фольга може бути використана в якості контрольованого локального джерела тепла.

### 1.2.1. Моделі поширення реакції СВС у реакційній багатошаровій фользі

Для забезпечення оптимальних умов отримання методом реакційного паяння з'єднань, необхідно враховувати ряд факторів, що впливають на протікання твердофазних реакцій в багатошаровій структурі, таких як хімічний і концентраційний склад фольги, товщина реакційного та плакованого матеріалів багатошарової структури, період чергування шарів, умови отримання фольги, параметри ініціації реакції (початкова температура підпалу фольги), температуропровідність контактних пластин. Експериментальний розв'язок поставленої задачі вимагає постановки великої кількості експериментів. Побудова теоретичної моделі, що дозволяє прогнозувати характеристики фронту горіння в процесі СВС залежно від умов експерименту дозволяє суттєво спростити розв'язок цієї задачі.

Для прогнозування швидкості поширення фронту реакції СВС і температури фронту було створено низку моделей. В одній з найперших аналітичних моделей Р. Армстронга на основі припущення, що швидкість генерації тепла  $dQ/dt$  пропорційна швидкості зміни концентрації  $dC/dt$ , було розв'язано рівняння атомної дифузії та теплопровідності [7]. Було показано, що швидкість поширення фронту обернено пропорційна періоду чергування шарів і залежить від максимальної температури фронту реакції СВС. У подальших моделях було враховано вплив попереднього змішування елементів РБФ [8, 9] і теплових втрат на контакті РБФ з теплопровідним матеріалом [10 - 12] на швидкість поширення фронту реакції СВС.

Зокрема, модель Р. Армстронга була розширена з урахуванням попереднього змішування елементів РБФ. Припустивши, що початковий концентраційний профіль елементів РБФ  $C_0(y)$  за попереднього змішування елементів описується рядом Фур'є періодичної непарної функції, А. Манн та ін. модифікували рівняння Р. Армстронга для швидкості поширення фронту реакції СВС [8]. Було показано, що попереднє змішування елементів РБФ зменшує швидкість поширення фронту реакції за

рахунок пониження температури фронту, а також внаслідок зменшення швидкості атомної дифузії.

На відміну від моделі А. Манна та ін., у підході Т. Запорожець, А. Устінова та ін. зроблено припущення, що тепло виділяється не в усьому об'ємі РБФ, а лише на міжфазних границях [9]. Схематично структуру РБФ (рис. 1.2) можна представити, як чергування шарів елементів А і В, з періодом чергування шарів  $4l$  ( $\lambda$ ), які розділені прошарком товщиною  $\Delta y$  інтерметалідної фази, що утворюється у фользі в процесі її виготовлення. Вважається, що фронт поширення реакції СВС плоский і стаціонарний. Внаслідок проходження фронту утворюється одна фаза, яка має вузький інтервал гомогенності з близькими значеннями концентрацій. Тепловідведення через зовнішні поверхні багатшарової структури відсутнє. Розглядаючи ріст проміжної  $\delta$ -фази з термодинамічним стимулом  $\Delta g_0$  на 1 атом, з рівнянь теплопровідності та атомної дифузії було отримано аналітичні вирази для температури та швидкості поширення фронту реакції СВС:

$$T_f = T_0 + \frac{\Delta g_0 \cdot f}{C_f \rho_f \Omega_f}, \quad f = 1 - \frac{\Delta y}{2l}, \quad (1.1)$$

$$V_f = \sqrt{\frac{2}{c(1-c)} \frac{a D \Delta g_0}{4l^2 - \Delta y^2} \frac{T_0 (k_B T_f + Q)}{Q^2 (T_f - T_0)} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_f}\right)}, \quad (1.2)$$

де  $T_0$  – початкова температура РБФ,  $\Delta g_0 = 7.36549 \cdot 10^{-20}$  Дж – термодинамічний стимул утворення  $\delta$ -фази на 1 атом,  $f$  – ефективність РБФ (об'ємна доля елементів, які не вступили в реакцію),  $2l$  –  $\frac{1}{2}$  періода чергування шарів,  $\Delta y$  – початкова товщина інтерметалідної фази, яка утворюється в процесі виготовлення РБФ,  $c_f, \rho_f, \Omega_f$  – питома теплоємність, густина та атомний об'єм реакційного матеріалу відповідно,  $c$  – середня концентрація нової фази,  $a$  – коефіцієнт температуропровідності фольги,  $D$  – передекспоненціальний множник,  $k_B$  – стала Больцмана,  $Q$  – енергія активації дифузії. Термодинамічний стимул ( $\Delta g_0$ ) – це вільна енергія утворення інтерметалідної фази із елементів А та В, враховуючи закон збереження речовини.

З наведених рівнянь (1.1) і (1.2) видно, що термодинамічні параметри визначаються елементами, на основі яких формується багат шарова структура, а структурні параметри – умовами приготування фольги. Якщо визначені всі параметри, які входять в рівняння (1) і (2), можна розрахувати характеристики реакційної здатності фольги в режимі стаціонарного поширення СВЧ. Для реальних систем частина з цих параметрів не визначені, а деякі залежать від умов приготування фольги і можуть змінюватися в певних межах.

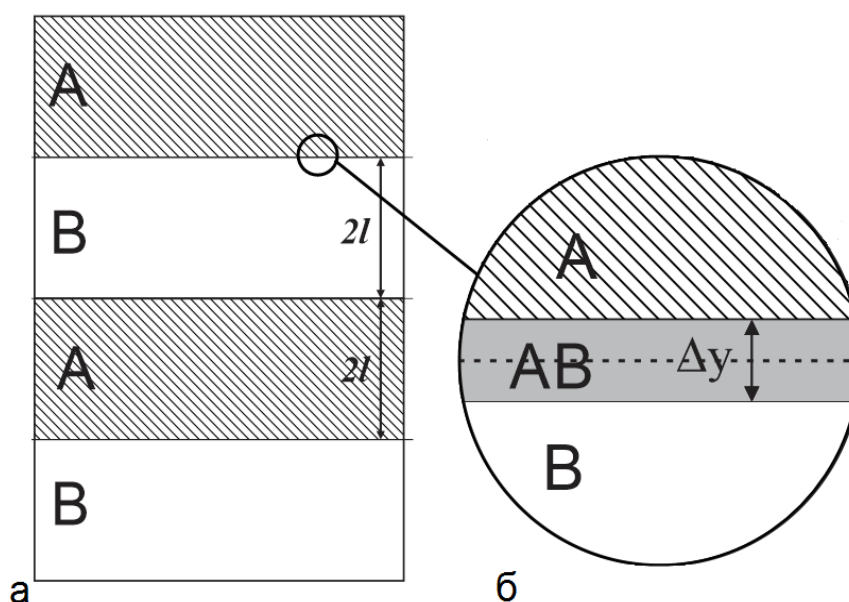


Рис. 1.2 – Схема структури РБФ на основі елементів А і В з періодом чергування шарів  $4l$  ( $\lambda$ ), які розділені прошарком товщиною  $\Delta y$  інтерметалідної фази, що утворюється в процесі виготовлення РБФ

Якщо, наприклад, період чергування шарів РБФ визначається з достатнім ступенем точності шляхом дослідження мікроструктури її поперечного перерізу, то оскільки початкова товщина інтерметалідної фази з теоретичних оцінок може становити кілька нанометрів, її визначення прямими мікроструктурними дослідженнями ускладнено. Тому невизначені параметри, такі як термодинамічний стимул утворення  $\delta$ -фази на 1 атом або початкова товщина інтерметалідної фази, визначаються аналітично.

У подальшому розвитку феноменологічної моделі Т. Запорожець, А. Гусака та А. Устінова було враховано умову теплових втрат на контакті РБФ з теплопровідним матеріалом [10]. Модифікуючи формулу (1.1) для визначення максимальної температури фронту з урахуванням тепловідводу, було отримано:

$$3k_B(T_f - T_0) = f\Delta g_0 - q_{an}, \quad (1.3)$$

де  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – стала Больцмана,  $q_{an}$  – тепловідведення на 1 атом.

Таким чином, крім рівняння (1.2), що описує швидкість поширення СВС реакції в РБФ у її вільному стані, було отримано рівняння, що враховує контакт плакованої РБФ з теплопровідними пластинами:

$$T_f = T_0 + \frac{\Delta g_0 \cdot f}{3k_B \left(1 + \frac{u}{V_f}\right)}, \quad u = \frac{1}{3k_B} \frac{\kappa_p \eta \Omega_f}{\sqrt{\pi} d_f}, \quad (1.4)$$

де  $u$  – параметр, який з урахуванням співвідношення Дюлонга-Пті можна трактувати як швидкість тепловідведення (відношення товщини РБФ до характерного часу її остигання),  $d_f$  – товщина реакційного матеріалу,  $\kappa$  – коефіцієнт теплопровідності контактних пластин,  $\eta$  – безрозмірний коефіцієнт ефективності контакту, який залежить від шорхуватості контактної поверхні,  $0 < \eta \leq 1$ .

Рівняння (1.4) пов'язує швидкість поширення фронту СВС реакції з температурою фронту, коефіцієнтом теплопровідності  $\kappa$  контактних пластин та безрозмірним коефіцієнтом  $\eta$  ефективності контакту, який залежить від шорхуватості контактної поверхні. Спільний розв'язок двох рівнянь (1.2) і (1.4) дозволяє отримати температуру фронту СВС реакції. Далі з рівняння (1.4) можна знайти швидкість поширення фронту, знаючи заданий коефіцієнт теплопровідності  $\kappa$  контактних пластин та аналітично визначивши коефіцієнт  $\eta$  ефективності контакту.

### 1.2.2. Закономірності поширення реакції СВС у реакційній багатошаровій фользі Ni/Al

Серед багатошарових систем на основі алюмінію найбільшу теплоту реакції має система Ni-Al, для якої були відзначені і найбільші швидкості поширення реакції [5]. Вплив термодинамічних параметрів на характеристики процесу СВС було вивчено в роботі [13] відповідно до феноменологічної моделі Т. Запорожець, А. Устінова та ін [9].

Було показано, що у разі збільшення термодинамічного стимулу температура фронту СВС лінійно зростає незалежно від структури фольги. Разом з тим, поширення фронту СВС у стаціонарному режимі зупиняється, якщо термодинамічний стимул не перевищує деякого критичного значення. Якщо термодинамічний стимул більше цієї критичної величини, то у разі його збільшення швидкість поширення фронту СВС буде зростати по параболічному закону.

Разом з тим, при практичному використанні РБФ як локального джерела тепла її реакційні характеристики визначаються не тільки термодинамічними параметрами, але і структурними характеристиками РБФ. Відповідні дані щодо температури та швидкості поширення фронту реакції СВС у системі Ni-Al, отримані згідно з феноменологічною моделлю Т. Запорожець, А. Устінова та ін [9], представлені на рис. 1.3 [13]. Ці дані також узгоджуються з результатами, отриманими А. Гавенсом та ін. [14] на основі моделі А. Манна та ін. [8].

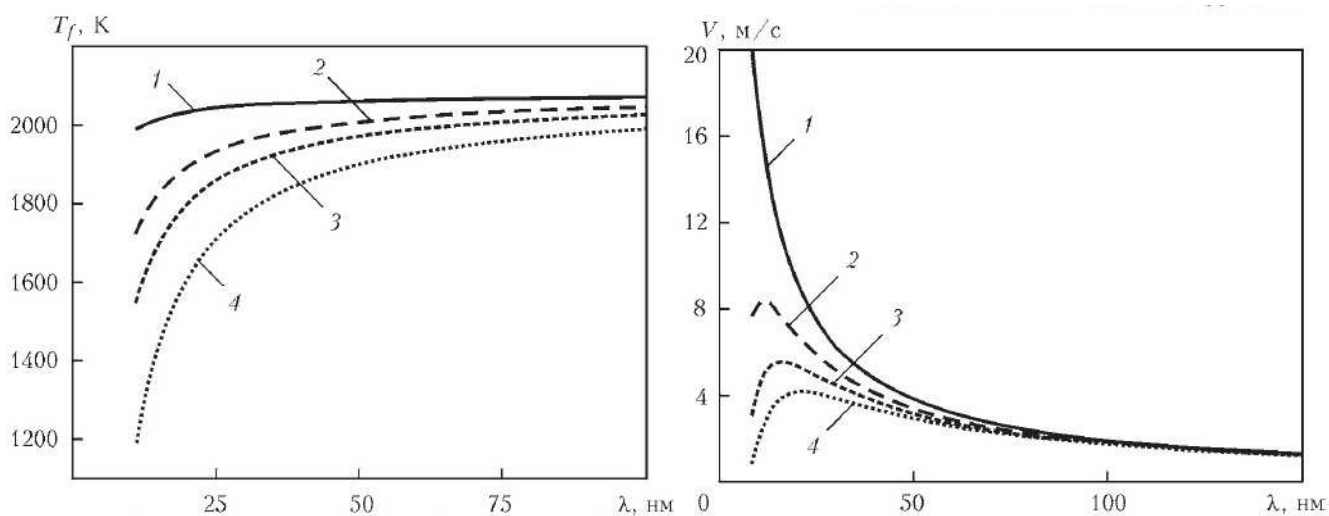


Рис. 1.3 – а) Залежність температури фронту СВС від періоду чергування шарів; б) залежність швидкості поширення фронту горіння від періоду чергування шарів; для



фольги Ni/Al з різними товщинами прореагованого шару  $\Delta y$ : 1 – 1 нм; 2 – 4 нм; 3 – 6 нм; 4 – 10 нм [13]

Як видно, швидкість поширення фронту реакції СВС у системі Ni-Al сильно спадає зі збільшенням періоду чергування шарів, оскільки збільшується дифузійний шлях реагентів і зменшується швидкість гетерогенної реакції [14]. Залежність швидкості поширення фронту реакції СВС від періоду чергування шарів в системі Ni-Al досягає максимуму за деякої критичної товщини періоду чергування шарів. Зниження швидкості для більш тонких шарів обумовлено тим, що вже в процесі осадження уздовж межі поділу Ni/Al утворюється дуже тонкий шар прореагованої речовини  $\Delta y$ . З іншого боку, зменшення періоду чергування шарів впливає і на зниження температури фронту реакції СВС у системі Ni-Al, тим більше, чим більша початкова товщина інтерметалідної фази  $\Delta y$ .

### 1.3. Приклади з'єднання матеріалів за допомогою реакційного паяння

Серед матеріалів, для яких вже було застосовано метод реакційного паяння: метали і сплави [15, 16], нержавка сталь [17], металеве скло [6, 18], кремнієві пластини [19, 20], полімери [20, 21, 22], кераміки [23], та ін.

Зокрема, було продемонстровано можливість застосування методу реакційного паяння для мікроелектронних пристроїв [24]. Зокрема, кварцевий тензодатчик було приєднано до мембрани з нержавкої сталі. З'єднання було отримане з використанням припою SnAg (96.5 ваг.% Sn – 3.5 ваг.% Ag) та комерційної РБФ Al/Ni фірми Nanofoil, товщиною 60 мкм. Товщина припою становила по 25 мкм з кожного боку РБФ Al/Ni. Попередньо до проведення процесу реакційного паяння, поверхня мікроелектронних компонентів була покрита тонким адгезійним шаром NiCr. Поверхні обох пристроїв після цього були додатково покриті змочувальним шаром Au. З'єднання відбувалося під тиском близько 0.182 МПа. Екзотермічна реакція у фользі була ініційована за допомогою електричної

іскри напругою 9 В. Мікроструктура поперечного перерізу отриманого з'єднання наведена на рис. 1.4.

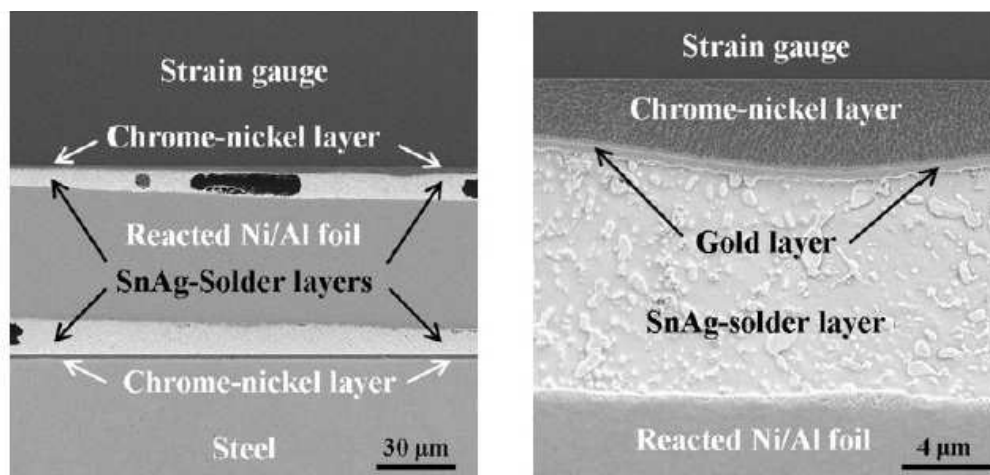


Рис. 1.4 – Мікроструктура зони з'єднання тензодатчика з мембраною [24]

З'єднання компонентів відбувалося за рахунок адгезії. РБФ Al/Ni товщиною 60 мкм надавала достатньо теплової енергії щоб розплавити припій. В межах шару припою було помічено ізольовані пустоти. Автори пояснюють ці дефекти як результат малої теплопередачі до шару припою через дуже великі швидкості нагрівання та охолодження в ході екзотермічної реакції. З іншого боку, між припоєм, підкладкою та кварцевим тензодатчиком спостерігалася гарна адгезія, відшарування було відсутнє. Хоча між нержавкою підкладкою та кварцевим тензодатчиком існує велика різниця в коефіцієнтах теплового розширення, жодних тріщин у тензодатчику не було виявлено. Механічні випробування показали, що міцність з'єднання на розрив була помірно високою і становила 18 МПа.

Іншим прикладом успішного застосування методу реакційного паяння для мікроелектронних пристроїв є приєднання інфрачервоного емітера до контактного гнізда з ковару [24]. З'єднання було отримане з використанням припою SnAg (96.5 ваг.% Sn – 3.5 ваг.% Ag) та РБФ Al/Ni фірми Nanofoil, товщиною 60 мкм. Товщина припою становила по 30 мкм з кожного боку РБФ Al/Ni. Попередньо до проведення процесу реакційного паяння, поверхня інфрачервоного емітера була покрита тонким адгезійним шаром нітриду. Поверхні обох мікроелектронних пристроїв після цього були додатково покриті змочувальним шаром Au. З'єднання відбувалося під тиском

близько 0.115МПа. Екзотермічна реакція у фользі була ініційована за допомогою електричної іскри напругою 9 В. Мікроструктура поперечного перерізу отриманого з'єднання наведена на рис. 1.5.

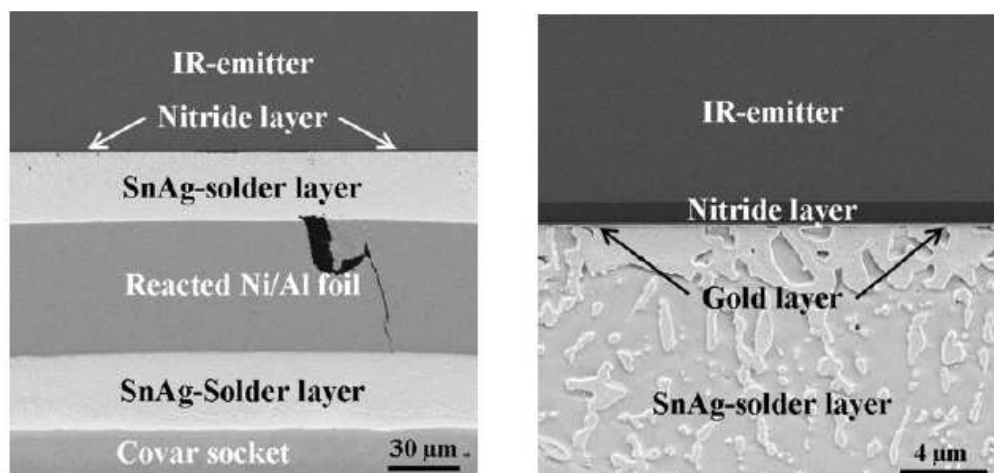


Рис. 1.5 – Мікроструктура зони з'єднання інфрачервоного емітера з контактним гніздом [24]

З'єднання компонентів відбувалося за рахунок адгезії. Так само, як і у дослідженні з кварцевим тензодатчиком, кількість тепла, що утворювалося в результаті екзотермічної реакції РБФ Al/Ni товщиною 60 мкм, було достатньо для того, щоб розплавити припій. Між припоєм, підкладкою та емітером спостерігалася гарна адгезія, відшарування було відсутнє. Хоча у прореагованій фользі виникла тріщина, що може погіршити механічні характеристики з'єднання, міцність з'єднання на розрив була помірно високою і становила 13.5 МПа.

Таким чином, попередні результати мікроструктурних досліджень і механічних випробувань демонструють перспективність реакційного паяння мікроелектронних пристроїв, зокрема, за з'єднання компонентів з різними коефіцієнтами теплового розширення.

Іншим важливим аспектом досліджень в галузі реакційного паяння є з'єднання систем, одним з компонентів яких (або обидва) є мідь. Внаслідок відмінної електропровідності, теплопровідності та стійкості до електроміграцій, мідь набуває широкого використання як матеріал для з'єднання [25]. Протягом останніх років

постала необхідна задача розвинути низькотемпературний процес з'єднання міді. В результаті було розвинуто декілька низькотемпературних способів з'єднання, таких як: паяння за рахунок активації поверхні (від англ. surface activation bonding), нанометалеве паяння (від англ. nanometal bonding) та паяння локальним індукційним нагріванням (від англ. localized induction heating) [25]. Тому важливою задачею є застосування методу реакційного паяння для мідних компонентів. Деякі задачі у цій галузі вже були розглянуті.

Зокрема, з використанням евтектичного припою SnPb і РБФ Al/Ni (50 ат.% Al – 50 ат.% Ni) було з'єднано мідний лист та друковану плату з мідним покриттям [26]. Товщина РБФ, виготовленої методом холодної прокатки, складала близько 250 мкм. Товщина припою становила 100 мкм. Він був нарізаний на невеликі круглі частини діаметром 0.5 мм. Мідний лист був нарізаний на невеликі шматочки розмірами 5 мм × 5 мм × 0.25 мм, а друкована плата мала більші розміри: як підкладка за традиційного паяння. Зразок знаходився під невеликим тиском, що забезпечував змочування контактної поверхні припоєм. Екзотермічна реакція у фользі була ініційована за допомогою оптичного YAG лазера. Відносне положення компонентів, що з'єднувалися, припою та РБФ показано на рис. 1.6.

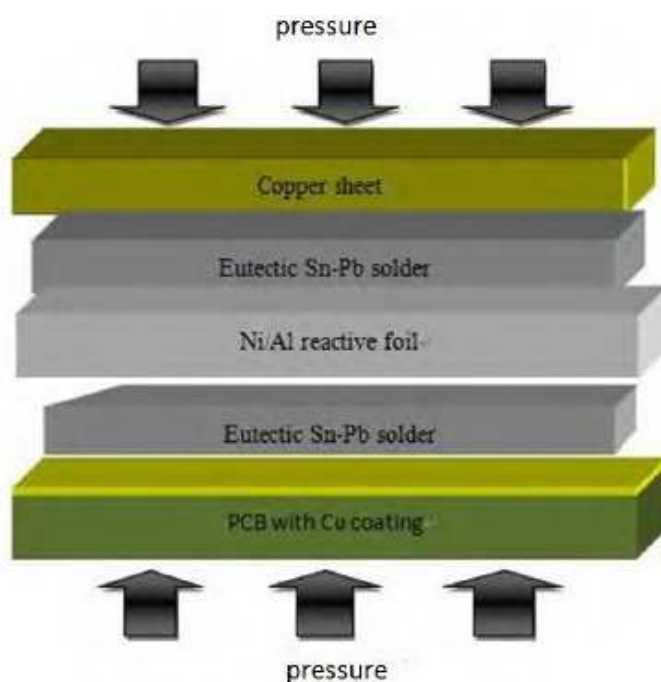


Рис. 1.6 – Схема з'єднання мідного листа з друкованою платою, покритою міддю, за допомогою РБФ Al/Ni [26]

З'єднання компонентів відбувалося за рахунок адгезії. Тепло, що утворювалося в результаті екзотермічної реакції, розплавляло припій, таким чином з'єднуючи компоненти. Хоча евтектичний припій SnPb гарно змішувався з міддю, утворюючи ІМС на межі поділу з міддю, змочування РБФ було незадовільним. Поверхня РБФ після з'єднання була нерівною, з великою кількістю тріщин. Внаслідок цього з'єднання мало погані механічні властивості.

Також досліджувалася можливість з'єднання низькотемпературної сукупноопалюваної кераміки з міддю [23]. Огляд використаних геометрій наведено на рис. 1.7. Для з'єднання використовувалася РБФ Ni/Al, виготовлена методом магнетронного напилення, товщиною 10 мкм, а також комерційна РБФ Ni/Al фірми Nanofoil, товщиною 40 мкм. В якості припою було обрано припій SAC (Sn-Ag-Cu). Попередньо до проведення процесу реакційного паяння, поверхня кераміки була покрита тонким адгезійним шаром срібла. Тим не менш, задовільної міцності на розрив ( $\geq 5$  МПа) не було досягнуто. Це пояснюється дефектами в мікроструктурі отриманих з'єднань, зокрема, утворенням тріщин в кераміці.

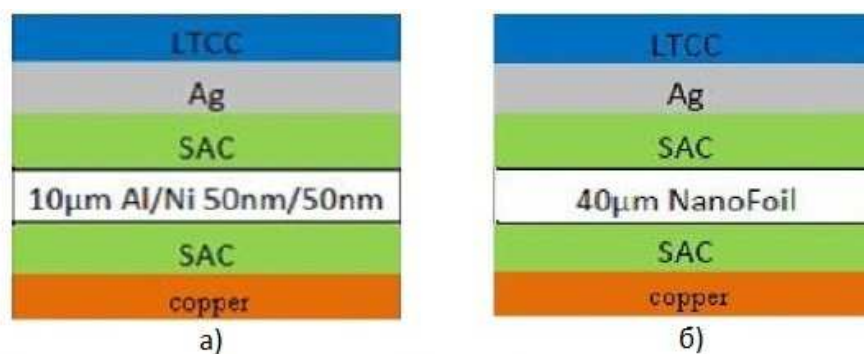


Рис. 1.7 – Схематичний вигляд деяких використовуваних систем для паяння кераміки з міддю з використанням припою SAC та РБФ Ni/Al (а) виготовленої методом магнетронного напилення, товщиною 10 мкм (б) фірми Nanofoil, товщиною 40 мкм [23]

Крім того, у тому ж дослідженні як приклад було отримано з'єднання двох мідних пластин, покритих оловом [23]. Для цього використовували комерційну РБФ Ni/Al фірми Nanofoil, товщиною 40 мкм, яка була з обох сторін плакована прошарком олова товщиною 5 мкм. Механічні випробування показали, що міцність з'єднання на розрив становила 10.45 МПа, що удвічі більше за теоретично задовільне значення 5 МПа. Проте детальний аналіз мікроструктури отриманого з'єднання не було здійснено.

Метод реакційного паяння було повноцінно застосовано для з'єднання двох мідних пластин лише нещодавно [25]. У дослідженні використовувалася РБФ NF40, виготовлена Indium Corporation, товщиною 40 мкм. Мідні пластини розмірами 5 мм × 5 мм × 1 мм та 10 мм × 10 мм × 1 мм вибиралися як верхня і нижня підкладки відповідно. Попередньо до проведення процесу реакційного паяння, поверхня мідних пластин протягом 15 хв очищалася ультразвуком у 10% водному розчині соляної кислоти. Після цього мідні пластини були покриті шаром олова різної товщини (1, 2, 3, 4, 5, 6 мкм) за допомогою електролізу. Схема з'єднання показана на рис. 1.8. З'єднання відбувалося за кімнатної температури під тиском 5 МПа. Екзотермічна реакція у фользі була ініційована за допомогою іскри напругою 15 В. Передбачалося, що тепло, яке утворюється в результаті екзотермічної реакції, розплавить припій, таким чином з'єднуючи компоненти за рахунок адгезії.

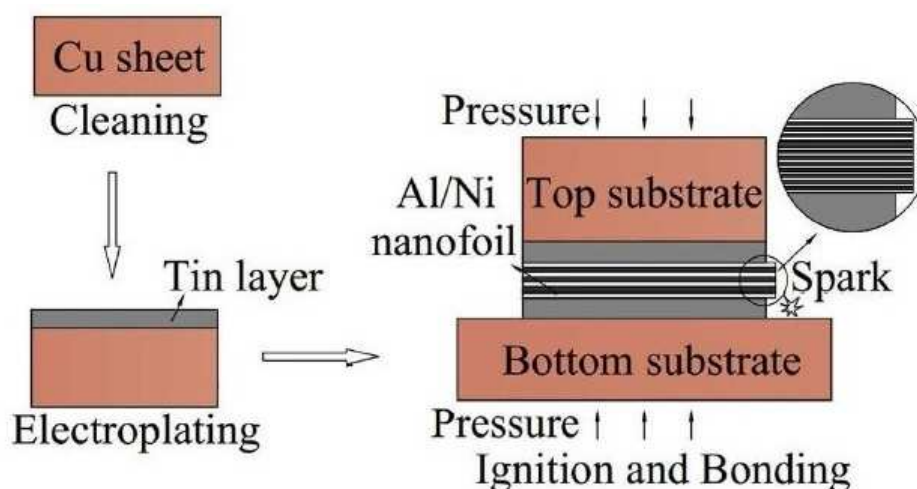


Рис. 1.8 – Схема з'єднання мідних пластин [25]

В результаті мікроструктурних досліджень отриманих з'єднань було виявлено, що товщина олов'яного шару має вирішальне значення для формування надійних з'єднань. Коли шар олова був занадто тонким, у ньому утворювалися пустоти. Причиною цього вважається зменшення об'єму припою в ході утворення ІМС на межі поділу з міддю та з РБФ. Розплавлене олово не встигає заповнити утворені пустоти внаслідок його швидкого нагріву та охолодження в ході екзотермічної реакції. Проте зі збільшенням товщини олов'яного шару більше розплавленого олова може встигнути заповнити пустоти і тріщини, таким чином зменшуючи концентрацію дефектів. З іншого боку, занадто велика товщина олов'яного шару потребує більшого виділення тепла РБФ для розплавлення. Варто зауважити, що виділення тепла внаслідок екзотермічної реакції в РБФ певної товщини є обмеженим, тому подальше збільшення товщини олов'яного шару вже не зменшуватиме дефекти.

Крім того, в результаті механічні випробовувань триманих з'єднань було показано, що границя міцності на зсув значно збільшувалася зі збільшенням товщини олов'яного шару. Зокрема, за товщини олов'яного шару 6 мкм границя міцності на зсув становила 40.3 МПа що є близьким до теоретичного значення границі міцності евтектичного припою ПОС60 (46 МПа).

## **Висновки до розділу 1**

У багатьох задачах мікроелектроніки використання традиційних методів з'єднання є обмеженим, оскільки внаслідок інтенсивного тепловиділення в процесі паяння, а також нагріву компонентів у всьому об'ємі, виникає перегрів та термічне пошкодження компонентів електронних пристроїв. Альтернативним методом з'єднання може бути реакційне паяння, що полягає у використанні РБФ як джерела локального тепла для з'єднання компонентів. Властивості РБФ активно досліджувалися протягом останніх років, що привело до створення низки моделей,

які прогнозують температуру та швидкість поширення фронту реакції СВС у РБФ. Було продемонстровано перспективність застосування РБФ для з'єднання різноманітних матеріалів, а зокрема, мікроелектронних пристроїв та мідних компонентів.

З огляду на актуальність проблеми та перспективну можливість отримання паяних з'єднань компонентів електронних пристроїв методом реакційного паяння, у даній роботі була поставлена задача дослідити умови отримання паяних з'єднань мідних пластин з використанням РБФ Ni/Al, а також дослідити їх структурні та електропровідні характеристики. Для цього, передусім, потрібно розробити методики отримання методом реакційного паяння з'єднань мідних пластин, та дослідження їх властивостей.



## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКИ ТА ОБЛАДНАННЯ

У даному розділі розглядаються методики виготовлення РБФ та з'єднань, а також методи їх дослідження і обладнання, яке використовувалося в дослідженнях.

#### 2.1. Метод отримання реакційної багатошарової фольги Ni/Al

В даний час для отримання багатошарових фольг застосовуються різні підходи, які засновані на механічному поєднанні фольг на основі різних елементів або на фізичному пошаровому осадженні шарів елементів. Оскільки для реалізації кожного з підходів необхідно виконати певні умови, їх області застосування обмежені або фізико-хімічними процесами, які супроводжують формування багатошарової структури, або економічною доцільністю застосування.

Найбільш простими та економічно вигідними з точки зору реалізації є механічні методики, засновані на технології холодної прокатки. Таким способом було виготовлено фольги Cu/Al, Ti/Al, Mg/Al, Ni/Al, перевагою яких є відносно невелика собівартість та інтенсивне тепловиділення, зумовлене більшою сумарною товщиною мультишарів, порівняно з іншими методиками. Проте, практичне застосування цього методу ускладнене, оскільки в результаті холодної прокатки утворюються ІМС, що знижують реакційну здатність таких багатошарових фольг. Крім того, за допомогою цього підходу важко отримати багатошарові структури з нанорозмірними періодами чергування шарів. Між шарами утворюються пори та тріщини, що спотворюють структуру багатошарової фольги [27].

Найпоширенішими на сьогодні є підходи, засновані на пошаровому осадженні елементів з парової фази методами магнетронного розпилення та електронно-променевого випаровування. Такий підхід дозволяє контролювати період чергування шарів і співвідношення товщини шарів кожного з елементів, задаючи

певні умови осадження. Інші методи осадження, такі як хімічне осадження з парової фази або гальванічні методи, поки що не знайшли застосування в даній області, імовірно, внаслідок технологічних ускладнень в процесах формування великої кількості шарів [5].

Метод магнетронного розпилення був успішно застосований для виготовлення фольг Ti/Al, Ni/Al, Nb/Al, Ta/Al, Cu/Al, Nb/Si та ін. Втім, цей метод є економічно недоцільним для виготовлення відносно товстих багат шарових фольг, що пов'язано з низькою швидкістю осадження елементів. Крім того, відкритим залишається питання про можливість створення таким методом композиційних фольг з прошарками інертного (тобто нереакційного) матеріалу [5].

Усі ці можливості можуть бути отримані з використанням методу електронно-променевого випаровування і конденсації речовин у вакуумі, який дозволяє не тільки осаджувати з високою швидкістю будь-які елементи, але і має всі можливості для варіації структури багат шарових конденсатів [28]. Саме цей метод використовувався для виготовлення реакційної багат шарової фольги у наших дослідженнях.

Багат шарову фольгу на основі елементів Ni й Al отримували шляхом одночасного випаровування з двох незалежних джерел елементів Ni і Al та їх осадження на горизонтальну підкладку, що оберталася навколо вертикального валу установки УЭ204. Схема, що ілюструє процес електронно-променевого осадження, представлена на рис. 2.1 [28].

Для здійснення пошарового осадження елементів вакуумну камеру розділяли вертикально розташованим суцільним екраном (5) на дві рівні частини. У кожній частині камери були встановлені мідні водоохолоджувані тиглі (4), в один з яких поміщали злиток нікелю, а в інший – алюмінію. Підкладку (2) кріпили на вертикальний вал, вісь якого розміщена над розділовим екраном (5). За допомогою електронно-променевих гармат для нагріву (1) підкладку (2) нагрівали до заданої температури.

До початку осадження конденсату на поверхню підкладки осаджувався тонкий шар (1-2 мкм) солі хлористого натрію (NaCl). Тонкий шар солі, з одного боку,

забезпечує гарну адгезію підкладки і конденсату, з іншого боку, під час охолодження підкладки до кімнатної температури, через відмінності коефіцієнтів термічного розширення між сіллю і матеріалом підкладки, конденсат легко відділяється від підкладки. Крім того, тонкий шар солі в подальшому може бути легко видалений з поверхні фольги, що виключає його вплив на хімічний склад поверхонь, які з'єднуються.

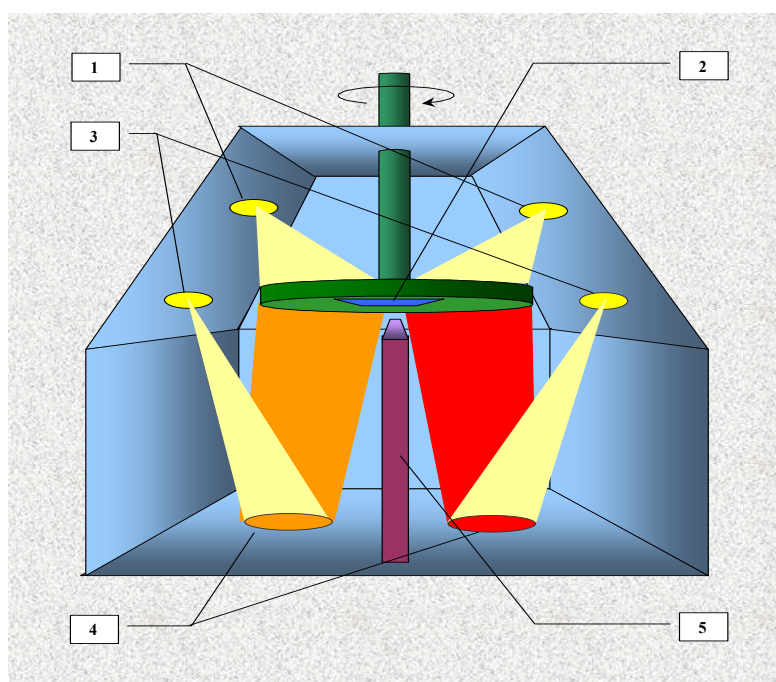


Рис. 2.1 – Схема, що ілюструє процес електронно-променевого осадження конденсатів з багат шаровою структурою: 1 – електронно-променеві гармати для нагріву; 2 – підкладка, закріплена на вертикальну вісь; 3 – електронно-променеві гармати для випаровування; 4 – злитки випаровуваних речовин; 5 – перегородка [28]

Після цього електронно-променевими гарматами для випаровування (3) створювали розплавлену ванну на поверхні злитків. З цієї ванни проводили випаровування, інтенсивність якого регулюється струмом електронного променя. Обертання підкладки та наявність розділового екрану дозволяло послідовно осаджувати шари з чистих елементів.

Товщина окремих шарів елементів, а отже, і період чергування шарів визначаються інтенсивністю випаровування злитків. Загальна товщина фольги за

заданої інтенсивності випаровування елементів визначається тривалістю процесу осадження. Таким чином, змінюючи режими випаровування елементів і варіюючи тривалість і частоту обертання підкладки, можна змінювати період чергування елементів у конденсаті і загальну його товщину.

Композиційну багатошарову фольгу на основі елементів Ni й Al з прошарками інертного матеріалу (Sn або Bi) отримували методом пошарового електронно-променевого осадження у три етапи. Схема, що ілюструє процес отримання композиційної багатошарової фольги, представлена на рис. 2.2. Для забезпечення неоднорідного хімічного складу фольги було встановлено три мідні водоохолоджувані тиглі: два тиглі (4), в яких розміщували злитки алюмінію та нікелю для формування реакційної фольги з багатошаровою структурою Al/Ni, і третій тигель (6) – для випаровування інертного матеріалу (Sn або Bi).

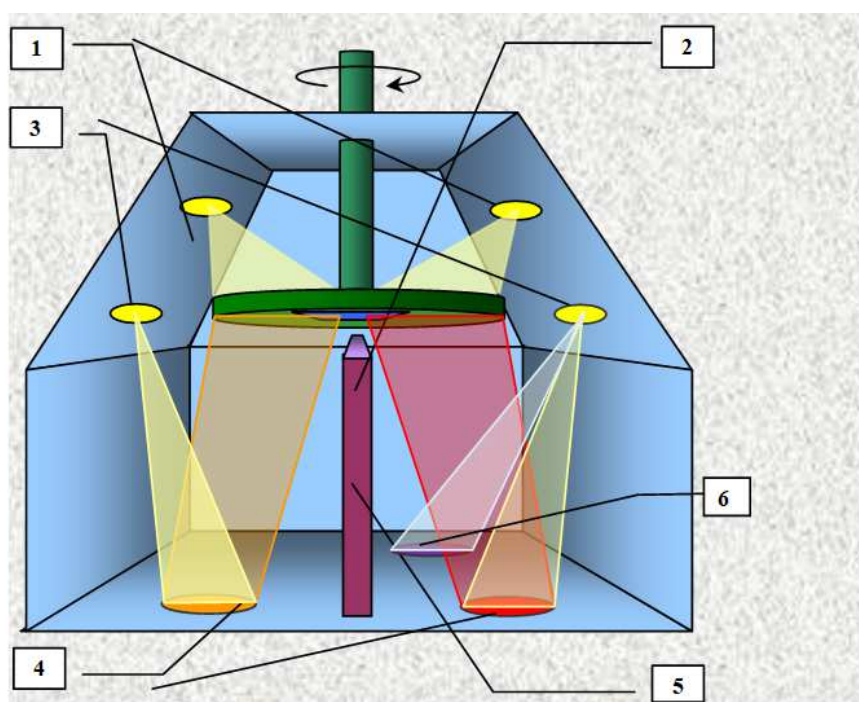


Рис. 2.2 – Схема електронно-променевого осадження конденсатів з багатошаровою структурою: 1 – електронно-променеві гармати для нагріву підкладки; 2 – підкладка, закріплена на вертикальну вісь; 3 – електронно-променеві гармати для випаровування; 4 – злитки нікелю та алюмінію; 5 – перегородка; 6 – злиток інертного матеріалу

Осадження фольги проводили в три етапи: спочатку електронний промінь фокусували на тиглі з інертним матеріалом і проводили осадження цього матеріалу; після цього за допомогою двох електронно-променевих гармат проводили пошарове осадження багат шарового прошарку Al/Ni; на завершальному етапі електронний промінь знову фокусували на тиглі з інертним матеріалом і проводили осадження цього матеріалу.

Аналогічно до методики виготовлення багат шарової фольги на основі елементів Ni й Al, перед осадженням композиційної фольги на поверхню підкладки осаджували тонкий прошарок NaCl, який забезпечує легке відокремлення фольги від підкладки. Температуру підкладки підтримували такою, щоб запобігти хімічній взаємодії та перемішуванню компонентів фольги в процесі осадження та плавленню інертного матеріалу.

Технологічні умови осадження забезпечують формування композиційної фольги з чіткими границями між прошарками та запобігають проникненню інертного матеріалу в реакційний багат шаровий прошарок Al/Ni в процесі осадження. Такий структурний стан композиційної фольги повинен забезпечити високі реакційні властивості багат шарового прошарку Al/Ni.

## **2.2. Методика аналізу реакційної здатності багат шарової фольги Ni/Al**

Завдяки хімічному саморозігріву зона реакції в багат шарових наноплівках світиться жовтогарячим (іноді жовтим) світлом, тому поширення хвилі реакції можна зареєструвати за допомогою фотодатчиків або швидкісної фотозйомки [5]. З іншого боку, внаслідок інтенсивного тепловиділення поширення фронту можна також зареєструвати, використовуючи інфрачервоні фотодатчики. Враховуючи цей факт, було розроблено устаткування для вимірювання швидкості руху фронту СВС реакції, схема якого представлена на рис. 2.3.

РБФ довжиною 60 мм затискається між двома пластинами, виготовленими з ізоляційного матеріалу (пенопласт). Верхня пластина має отвори, розміщені на

відстані 50 мм один від одного. Зверху над отворами розміщуються інфрачервоні фотодатчики. Край РБФ довжиною 10 мм виходять за межі конструкції, що дозволяє, підпаливши його, ініціювати СВС реакцію в РБФ. Два інфрачервоні фотодатчики реєструють проходження фронту СВС реакції, подаючи імпульсні сигнали на мікроконтролер частотою 10 кГц. Час між імпульсами виводиться на світлодіодний індикатор. Знаючи фіксовану відстань між фотодатчиками, розділивши її на час між імпульсами, отримуємо значення швидкості руху фронту СВС реакції.

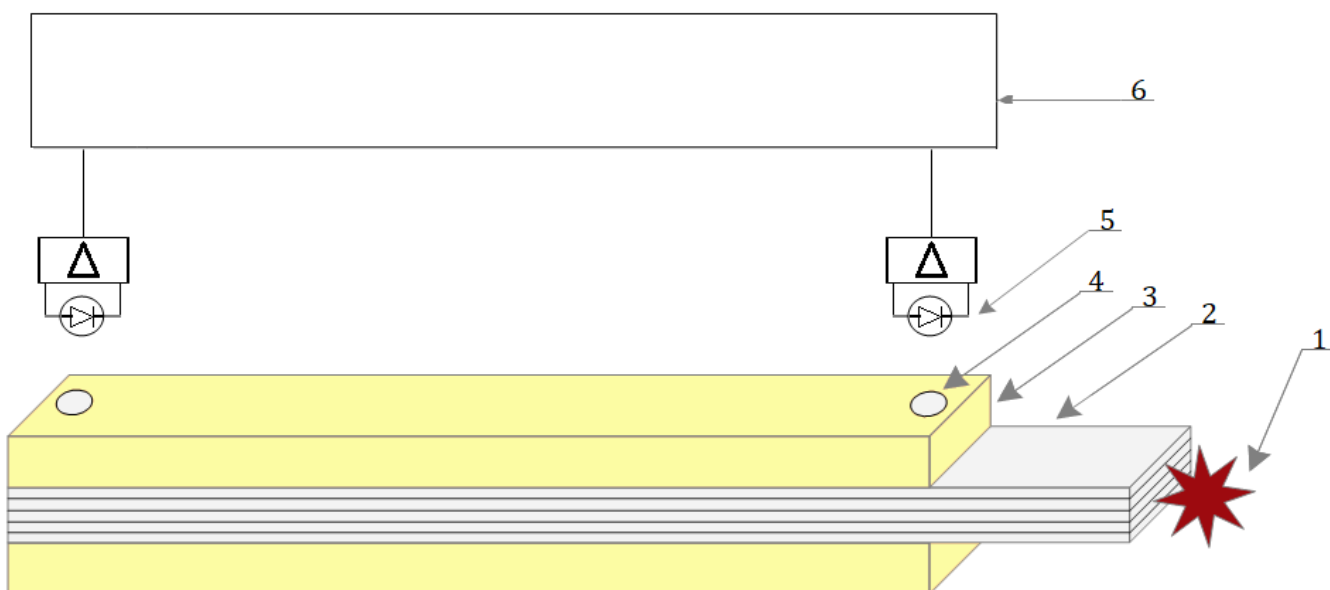


Рис. 2.3 – Схема устаткування для вимірювання швидкості руху фронту СВС реакції: 1 – імпульс енергії, 2 – РБФ, 3 – теплоізоляційні підкладки, 4 – отвори для інфрачервоних фотодатчиків, 5 – інфрачервоні фотодатчики, 6 – мікроконтролер

### 2.3. Метод отримання з'єднань з використанням реакційної багатошарової фольги Ni/Al

Метод реакційного паяння полягає в застосуванні РБФ як контрольованого локального джерела тепла. Загальна схема, що ілюструє даний метод, наведена на рис. 2.4. РБФ поміщається між двома компонентами, що з'єднуються, А та Б (в загальному випадку це можуть бути різномірні матеріали). Як правило, попередньо

на компоненти наноситься тонкий шар припою. Для посилення зчеплення, зразки також можуть бути покриті додатковим адгезійним шаром. Цей шар: а) сприяє адгезії після видалення оксиду, б) запобігає окисненню поверхні, в) підвищує змочуваність припоєм. Крім того, на обидві сторони РБФ також може наноситися додатковий змочувальний шар, для того щоб підвищити змочуваність РБФ припоєм. Як правило, процес з'єднання відбувається в повітрі при кімнатній температурі шляхом ініціювання СВС реакції в РБФ.

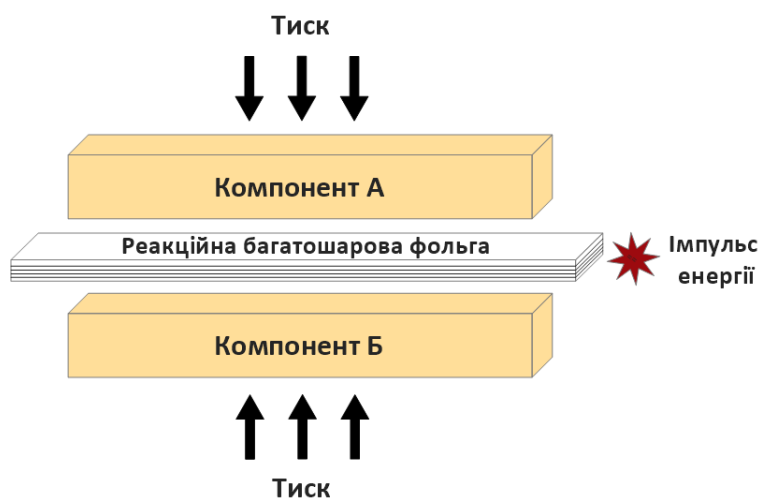


Рис. 2.4 – Схема, що ілюструє основні принципи реакційного паяння

Теплота, що виділяється в результаті СВС реакції в РБФ, розплавляє припій, нанесений на поверхню компонентів, що з'єднуються. Під дією прикладеного тиску РБФ тріскається на частини. Розплавлений фольгою матеріал протікає в утворені тріщини. Після охолодження компонентів утворюється з'єднання.

За описаною методологією здійснювали з'єднання модельних зразків мідних пластин розмірами  $10 \times 10 \times 1.5 \text{ мм}^3$  та текстолітових плат, вкритих міддю, розмірами  $17 \times 10 \times 1.5 \text{ мм}^3$ . Попередньо на компоненти було нанесено тонкий шар припою ПОС 60 (60 ваг.% Sn – 40 ваг.% Pb). Реакційне паяння зразків здійснювали шляхом розміщення РБФ між компонентами. Зразки притискали з заданим зусиллям один до одного й за допомогою імпульсу енергії (підпал) ініціювали екзотермічну реакцію у

фользі. На рис. 2.5 показано геометрію з'єднання текстолітових плат, вкритих міддю, розмірами 17x10x1.5 мм<sup>3</sup>.

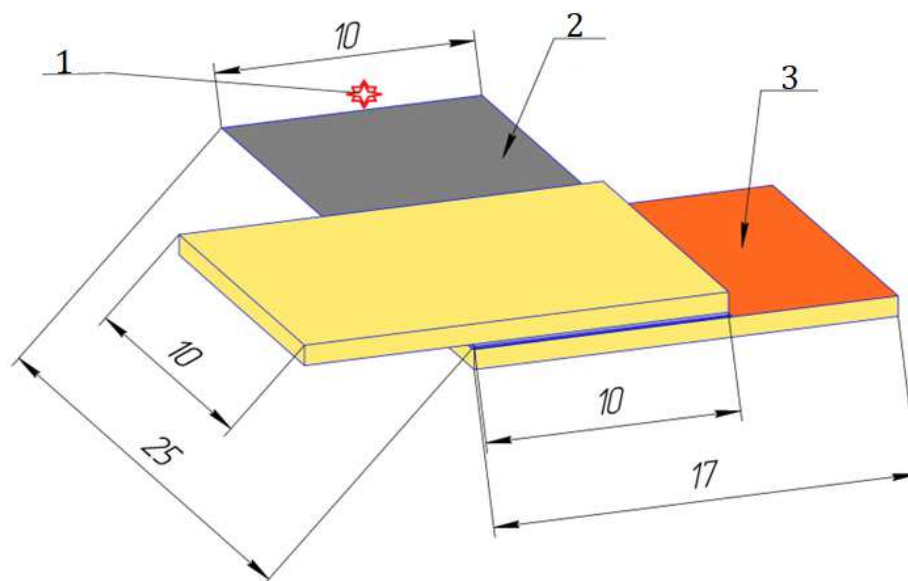


Рис. 2.5 – Геометрія з'єднання текстолітових плат, вкритих міддю, методом реакційного паяння: 1 – імпульс енергії, 2 – РБФ Ni/Al, 3 – текстолітова плата, вкрита міддю

#### 2.4. Методи дослідження мікроструктури реакційної багатошарової фольги Ni/Al та з'єднань

Металографічний аналіз структури РБФ, а також аналіз її хімічного складу проводили з використанням скануючого електронного мікроскопа CAMSCAN 4. Зразки для дослідження готували за стандартною методикою з використанням шліфувально-полірувального устаткування фірми Struers.

Структура отриманих з'єднань була досліджена методами оптичної мікроскопії за допомогою оптичного мікроскопа Neophot 32 та методами електронної мікроскопії за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЕМ-106И.



За допомогою оптичного мікроскопа Neophot 32 було досліджено макроструктуру поперечного перерізу з'єднань, та з використанням цифрової камери та програмного забезпечення ScienceLab Software було отримано фотографії цих структур. Зовнішній вигляд мікроскопа представлений на рис. 2.6 [29].



Рис. 2.6 – Зовнішній вигляд мікроскопа Neophot 32 [29]

Приготований шліф поміщається полірованою поверхнею на предметний столик (1). Вибір збільшення здійснюється за допомогою об'єктивів, що знаходяться під предметним столиком, і окулярів (2). Для зміни об'єктивів необхідно важелем швидкого підйому столика (5) підняти столик. Потім поворотом револьвера з об'єктивами, встановити необхідний об'єктив під досліджуваний об'єкт і опустити предметний столик. Зміна окулярів проводиться поворотом грибка зміни тубусної системи (2). Налаштування різкості зображення проводиться за допомогою рукоятки грубого фокусування (3) і рукоятки точного фокусування (4).

За допомогою скануючого електронного мікроскопа РЕМ-106И було досліджено мікроструктуру поперечного перерізу з'єднань, отримано фотографії цих структур та досліджено хімічний склад різних ділянок з'єднань. Зовнішній вигляд мікроскопа представлений на рис. 2.7. Конструктивно мікроскоп складається

зі стану мікроскопа з колоною (1), детектором відбитих електронів (3), детектором вторинних електронів (4), камерою (5), механізмом переміщення об'єктів (6) і вакуумним агрегатом (7); відеоконтрольного пристрою (8); та системи рентгенівського мікроаналізу (7). Робота мікроскопа відбувалася в режимі спостереження зображення у відбитих електронах.

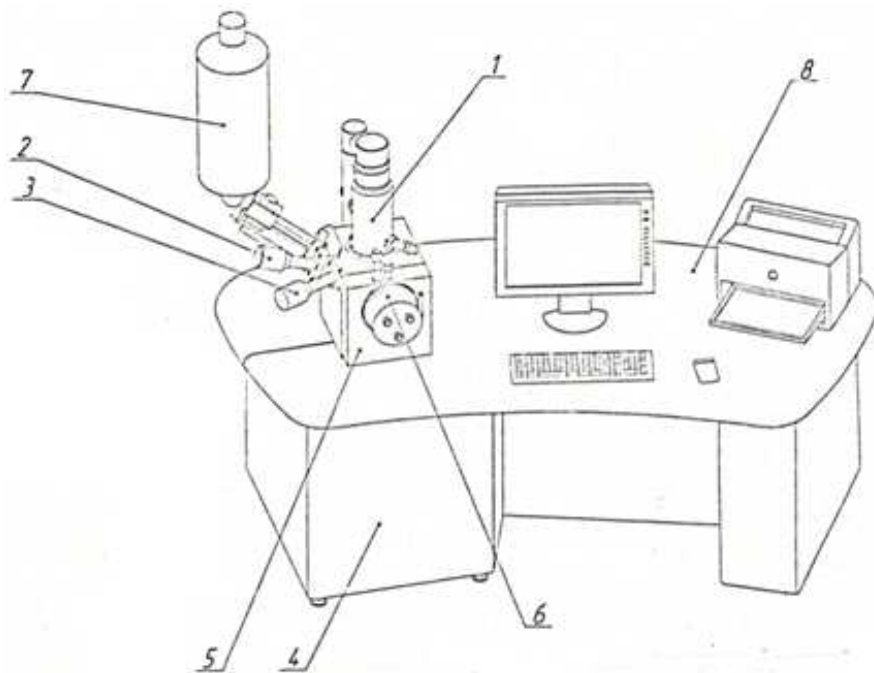


Рис. 2.7 – Зовнішній вигляд мікроскопа РЭМ-106И

## Висновки до розділу 2

РБФ, що використовувалася для отримання з'єднань мідних пластин, була отримана методом пошарового електронно-променевого осадження елементів з парової фази. Цей метод дозволяє забезпечити формування композиційної фольги з чіткими границями між прошарками та запобігає проникненню інертного матеріалу в реакційний багат шаровий прошарок Al/Ni.

Структура виготовлених РБФ була досліджена методами електронної мікроскопії за допомогою електронного мікроскопа CAMSCAN 4. Швидкість руху

фронту виготовлених РБФ вимірювалась за допомогою інфрачервоних фотодатчиків.

З'єднання мідних пластин з використанням виготовлених РБФ було отримано за рахунок ініціювання реакції СВС за кімнатної температури в повітряному середовищі під прикладеним тиском. Структура отриманих з'єднань була досліджена методами оптичної мікроскопії за допомогою оптичного мікроскопа Neophot 32 та методами електронної мікроскопії за допомогою електронного мікроскопа РЕМ-106И.

### РОЗДІЛ 3

## ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ УМОВ ОТРИМАННЯ НЕРОЗ'ЄМНИХ З'ЄДНАНЬ ШЛЯХОМ ІНІЦЮВАННЯ РЕАКЦІЇ СВС У ЗОНІ КОНТАКТУ

Хоча в сучасних моделях, які описують зміну температури фронту та швидкості поширення фронту реакції СВС, враховано такі фактори, як попереднє змішування інтерметалідоутворюючих елементів та тепловідведення, у жодній з них не розглядається вплив плакованого прошарку на характеристики реакції СВС. Тому, метою даного розділу роботи є моделювання поширення реакції СВС у плакованій РБФ у вільному стані та за її контакту з теплопровідними пластинами. Опис поширення реакції СВС у плакованій РБФ здійснюється на основі феноменологічної моделі Т. Запорожець, А. Гусака та А. Устінова. Модель поширення реакції СВС у плакованій РБФ у її вільному стані перевірена експериментально для випадку плакування РБФ Al/Ni вісмутом або свинцем. Визначено вплив плакованого шару РБФ Al/Ni на характеристики процесу реакції СВС у її вільному стані.

### 3.1. Модель поширення реакції СВС у плакованій реакційній багатошаровій фользі в її вільному стані

При виборі характеристик РБФ у випадку їх застосування як локальне джерело тепла, наприклад, для паяння, необхідно забезпечити не лише високий рівень інтенсивності теплоутворення в процесі реакції СВС достатньої для плавлення припою, але й можливості для задовільної адгезії між РБФ і припоєм та змочування поверхні РБФ припоєм. Цього можна досягти шляхом осадження на поверхню РБФ прошарку інертного (тобто нерекційного) матеріалу, який змочується припоєм, як схематично показано на рис. 3.1.

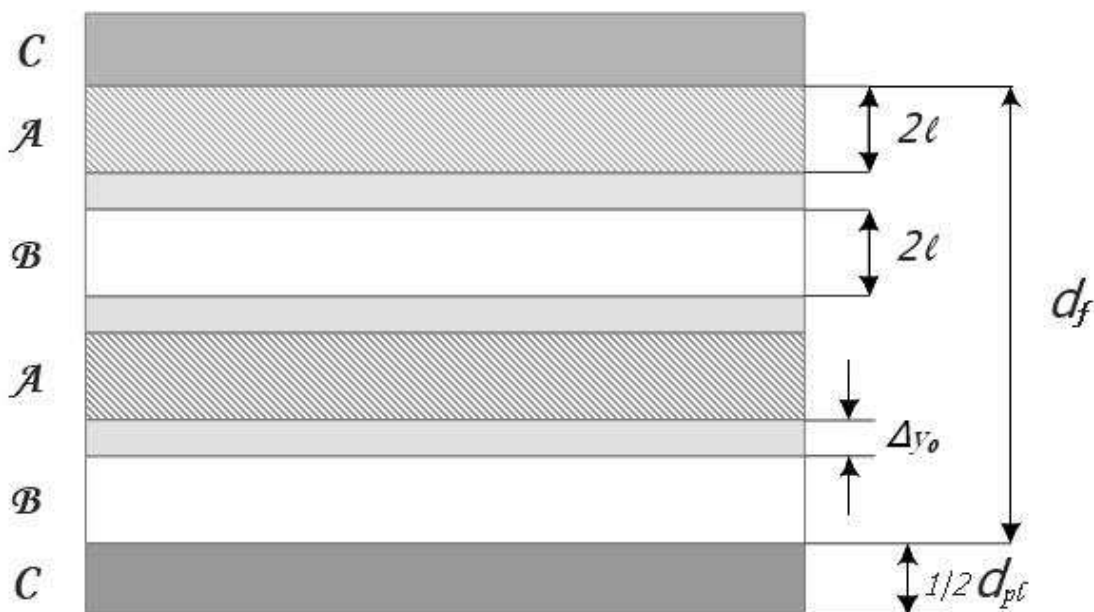


Рис. 3.1 – Схематичне зображення багатошарової реакційної системи А/В товщиною  $d_f$  з півперіодом мультишару  $2l$ , плакованої з обох боків про шарком інертного матеріалу С товщиною  $d_{pl}$ .  $\Delta y_0$  – початкова товщина інтерметалідної фази, яка утворюється в процесі виготовлення РБФ

Плакування РБФ використовується для кращого змочування та адгезії між реакційним матеріалом та припоєм, нанесеним на компоненти, що з'єднуються. З іншого боку, передбачається, що плакований про шарок буде зменшувати швидкість поширення фронту реакції СВС і температуру фронту за рахунок теплових втрат на нагрів, можливе плавлення та, в окремих випадках, випаровування плакованого про шарку. Тому, важливо передбачити вплив плакованого про шарку на поширення реакції СВС у РБФ. Це дозволить визначити оптимальні параметри структури для отримання необхідних реакційних характеристик РБФ.

Опис поширення реакції СВС у плакованій РБФ здійснюється на основі феноменологічної моделі Т. Запорожець, А. Гусака та А. Устінова, яка визначає реакційні характеристики РБФ за відсутності тепловідведення [9]. Для розрахунку параметрів реакції СВС у випадку плакованого шару припустили, що кількість теплоти, отриманої в результаті екзотермічної реакції, розподіляється між РБФ та інертним про шарком, у відповідності до їхньої товщини. Це можна врахувати

шляхом «модифікації» термодинамічного стимулу  $\Delta g^*$  утворення  $\delta$ -фази за умови, що швидкість передачі тепла від шарів реакційного матеріалу набагато більша за швидкість руху фронту реакції СВС. У відповідності з модифікацією термодинамічного стимулу формули для максимальної температури фронту (1.1) та швидкості руху фронту (1.2) реакції СВС можна представити у вигляді

$$T_f^* = T_0 + \frac{\Delta g^* f}{C_f \rho_f \Omega_f}, \quad (3.1)$$

$$V_f^* = \sqrt{\frac{2}{c(1-c)} \frac{a D \Delta g^*}{4l^2 - \Delta y_0^2} \frac{T_0 (k_B T_f^* + Q)}{Q^2 (T_f^* - T_0)} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_f^*}\right)}, \quad (3.2)$$

де  $c$  – середня концентрація нової фази,  $a$  – коефіцієнт температуропровідності фольги,  $D$  – передекспоненціальний множник,  $k_B$  – стала Больцмана,  $Q$  – енергія активації дифузії,  $\Delta g^*$  – термодинамічний стимул утворення  $\delta$ -фази на 1 атом плакованої фольги.

Таким чином, можна очікувати, що «модифікація» термодинамічного стимулу утворення  $\delta$ -фази у випадку плакування фольги прошарком інертного матеріалу може змінювати максимальну температуру фронту, а це, у свою чергу, буде впливає на швидкість руху фронту реакції СВС.

### 3.1.1. Термодинамічний стимул утворення $\delta$ -фази на 1 атом плакованої реакційної багат шарової фольги

З урахуванням появи плакованого прошарку з обох сторін реакційної фольги, кількість теплоти, отриманої в результаті екзотермічної реакції, зменшується внаслідок втрат тепла на його нагрів, можливе плавлення та випаровування. Відповідно до цього модифікований термодинамічний стимул  $\Delta g^*$  утворення  $\delta$ -фази на 1 атом плакованої фольги визначається як різниця вільної енергії утворення інтерметалідної фази  $\Delta g_0$  та теплоти  $\Delta q$  витраченої на нагрів, можливе плавлення та випаровування плакованого прошарку на 1 атом з урахуванням концентраційного співвідношення елементів реакційного та плакованого матеріалів у системі.

При цьому потрібно також врахувати, що в дійсності поверхня контакту РБФ з плакованим матеріалом має неідеальний теплообмін. У разі збільшення товщини плакованого прошарку швидкість передачі тепла від шарів реакційного матеріалу зменшується. За деякої критичної товщини плакованого прошарку час, що необхідний для передачі теплоти прошарку інертного матеріалу в цілому стає порівняним з часом проходження фронту СВС реакції, а отже, тепло передається прошарку інертного матеріалу частково. Це можна врахувати, введенням коефіцієнту теплового обміну  $k$ ,  $0 < k \leq 1$ . Тоді вираз для модифікованого термодинамічного стимулу набуває вигляду:

$$\Delta g^* = at.\%_f \cdot \Delta g_0 - k at.\%_{pl} \cdot \Delta q, \quad (3.3)$$

де  $at.\%_f$  – атомний відсоток реакційного матеріалу,  $at.\%_{pl}$  – атомний відсоток плакованого матеріалу.

Атомний відсоток елемента визначається як відношення кількості атомів даного елемента до усієї кількості атомів, яка міститься у композиційній структурі:

$$at.\%_f = \frac{N_f}{N_f + N_{pl}}, \quad at.\%_{pl} = \frac{N_{pl}}{N_f + N_{pl}}, \quad (3.4)$$

Враховуючи, що кількість атомів реакційного та плакованого матеріалів в композиційній структурі є відношенням розмірних параметрів (об'єму) до атомного об'єму реакційного та плакованого матеріалів відповідно, вираз (3.3) для визначення термодинамічного стимулу  $\Delta g^*$  набуває вигляду:

$$\Delta g^* = \frac{d_f \Omega_{pl} \cdot \Delta g_0 - k d_{pl} \Omega_f \cdot \Delta q}{d_f \Omega_{pl} + d_{pl} \Omega_f}, \quad (3.5)$$

де  $d_f$  і  $d_{pl}$  – товщина реакційного та плакованого матеріалів,  $\Omega_f$  і  $\Omega_{pl}$  – атомний об'єм реакційного та плакованого матеріалів відповідно.

З рівняння (3.5) отримуємо, що коли товщина плакованого матеріалу прямує до нуля, то вираз для модифікованого термодинамічного стимулу  $\Delta g^*$  утворення  $\delta$ -фази на 1 атом плакованої фольги перетворюється на термодинамічний стимул  $\Delta g_0$  утворення  $\delta$ -фази на 1 атом.

### 3.1.2. Втрати теплоти на нагрів, можливе плавлення та випаровування плакованого прошарку

Теплота  $\Delta q$  витрачена на нагрів, можливе плавлення та, в окремих випадках, випаровування плакованого прошарку на 1 атом розраховується з умов теплового балансу. Так, теплота  $Q_{pl}$ , яка необхідна для нагріву, плавлення та випаровування плакованого прошарку площею поверхні  $S_0$  і товщиною  $d_{pl}$  в композиційній структурі:

$$Q_{pl} = c_{pl}\rho_{pl}d_{pl}S_0(T_{mpl} - T_0) + \lambda_{pl}\rho_{pl}d_{pl}S_0 + c_{pl}\rho_{pl}d_{pl}S_0(T_{vpl} - T_{mpl}) + L_{pl}\rho_{pl}d_{pl}S_0, \quad (3.6)$$

де  $c_{pl}$  – питома теплоємність плакованого матеріалу,  $\rho_{pl}$  – густина плакованого матеріалу,  $T_{mpl}$  – температура плавлення плакованого матеріалу,  $T_0 = 300$  К – початкова температура фольги,  $\lambda_{pl}$  – питома теплота плавлення плакованого матеріалу,  $T_{vpl}$  – температура випаровування плакованого матеріалу,  $L_{pl}$  – питома теплота пароутворення плакованого матеріалу.

З урахуванням того, що максимальна температура фронту реакції СВС змінюється, можливо три випадки:

а)  $T_f < T_{mpl}$  – максимальна температура фронту є меншою за температуру плавлення плакованого матеріалу. В такому разі враховується лише перший доданок (3.6).

б)  $T_{mpl} < T_f \leq T_{vpl}$  – максимальна температура фронту є більшою за температуру плавлення і меншою за температуру випаровування плакованого матеріалу. В такому разі враховуються перші два доданки (3.6).

в)  $T_f > T_{vpl}$  – максимальна температура фронту є більшою за температуру випаровування плакованого матеріалу. В такому разі враховуються усі доданки (3.6).

Таким чином, узагальнення за максимальною температурою фронту дає наступний вираз для теплоти  $\Delta q$  витраченої на нагрів, плавлення та випаровування плакованого прошарку на 1 атом:



$$\Delta q = \begin{cases} \rho_{pl} \Omega_{pl} c_{pl} (T_f - T_0) & a), \\ \rho_{pl} \Omega_{pl} [c_{pl} (T_f - T_0) + \lambda_{pl}] & б), \\ \rho_{pl} \Omega_{pl} [c_{pl} (T_f - T_0) + \lambda_{pl} + L_{pl}] & в), \end{cases} \quad (3.7)$$

Підставивши модифікований термодинамічний стимул  $\Delta g^*$  утворення  $\delta$ -фази на 1 атом (3.6) з урахуванням теплоти  $\Delta q$  витраченої на нагрів, можливе плавлення та випаровування плакованого прошарку на 1 атом (3.7) у формулу для максимальної температури фронту реакції СВС (3.1), отримуємо аналітичний вираз, що описує зміну максимальної температури фронту залежно від товщини реакційного й інертного матеріалів та їх термодинамічних параметрів.

Аналітичний вираз для швидкості руху фронту реакції СВС можна отримати аналогічним чином, підставивши в формулу для швидкості руху фронту (3.2) максимальну температуру фронту (3.1) з урахуванням модифікації термодинамічного стимулу  $\Delta g^*$  утворення  $\delta$ -фази на 1 атом (3.5) внаслідок теплових втрат  $\Delta q$  на 1 атом плакованого прошарку (3.7).

### **3.2. Вплив плакованого прошарку на температуру та швидкість руху фронту реакції СВС за відсутності контакту з теплопровідними пластинами**

За описаною в даному розділі моделлю, було побудовано графіки, що ілюструють зміну температури (рис. 3.2) та швидкості руху (рис. 3.3) фронту реакції СВС у плакованій РБФ у вільному стані залежно від товщини плакованого матеріалу. Було розглянуто два випадки: а) РБФ Ni/Al, плакована вісмутом та б) РБФ Ni/Al, плакована сріблом. Вважалося, що РБФ Ni/Al товщиною 60 мкм та періодом мультишару 40 нм має еквіатомний склад інтерметалідоутворюючих елементів з теплою утворення 1.4 кДж/г. Для моделювання було обрано випадок, коли поверхня контакту РБФ з плакованим матеріалом має ідеальний теплообмін (коефіцієнт теплового обміну  $k = 1$ ).

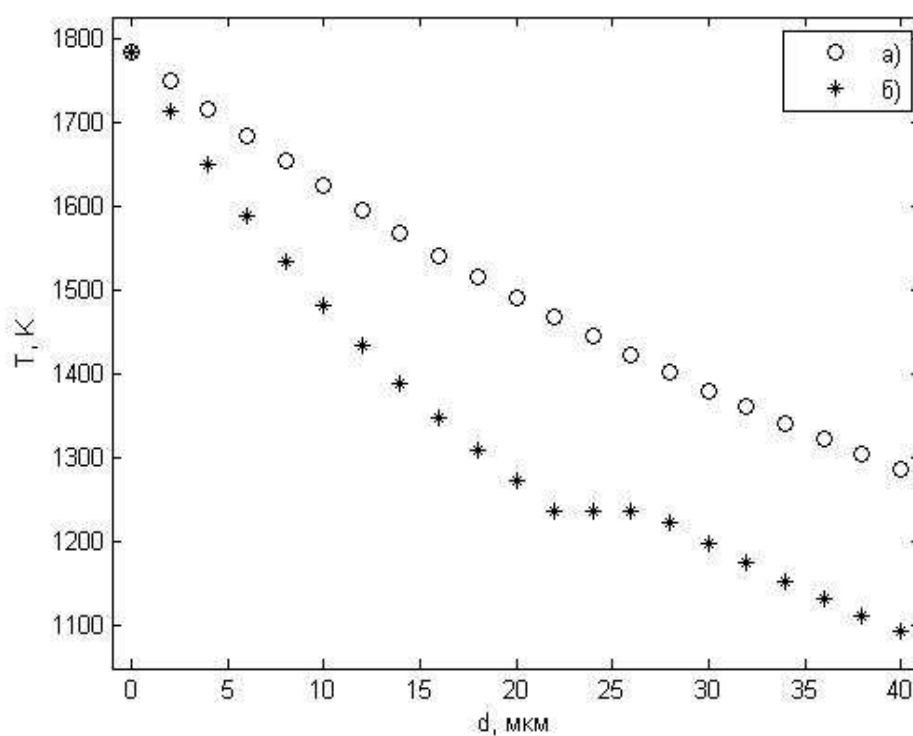


Рис. 3.2 – Графік залежності максимальної температури фронту реакції СВС від товщини плакованого матеріалу: а) вісмут, б) срібло

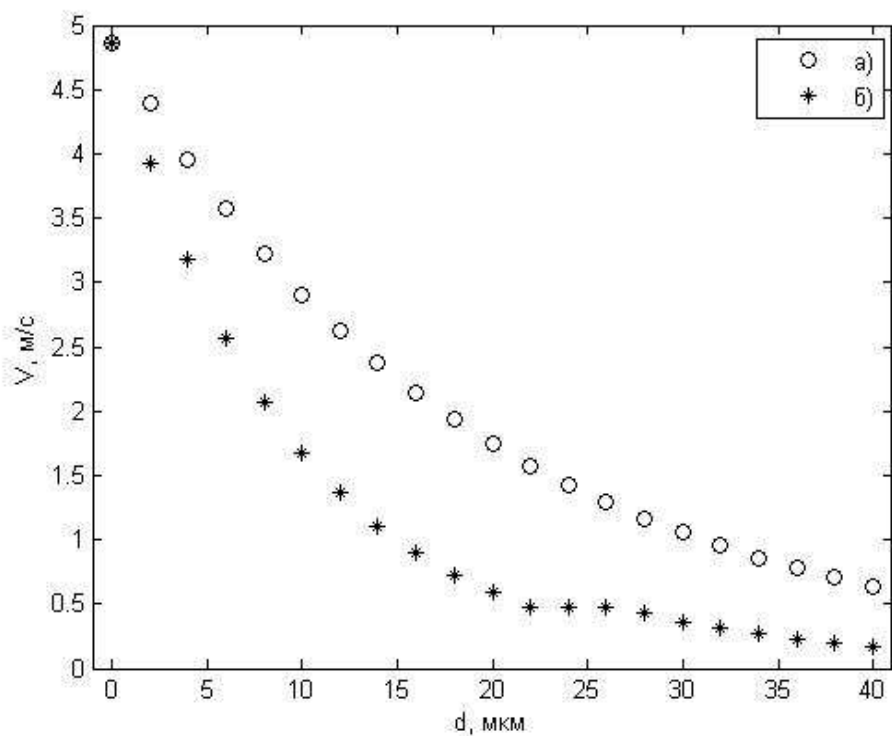


Рис. 3.3 – Графік залежності швидкості руху фронту реакції СВС від товщини плакованого матеріалу: а) вісмут, б) срібло

Як видно з наведених на рисунках залежностей, температура та швидкість руху фронту у випадку плакування фольги інертним матеріалом стають суттєво залежними не тільки від реакційних характеристик фольги, але й від товщини плакованого матеріалу та його термодинамічних параметрів. Так, зі збільшенням плакованого прошарку максимальна температура фронту зменшується (рис 3.2), причому перехід до іншого фазового стану (нагрів, плавлення, випаровування) відповідає сталим ділянкам температурної залежності. Зокрема, перехід від плавлення срібла до нагріву відбувається за товщини плакованого матеріалу 20-30 мкм (рис. 3.2 – б), що відповідає горизонтальному нахилу прямої температурної залежності. У випадку плакування вісмутом цей перехід відбувається за набагато нижчої температури ( $T_m=544.45\text{ K}$  [32]), а отже, на графіку відсутній.

Відповідно до зміни температури, зі збільшенням плакованого прошарку зменшується також швидкість руху фронту реакції СВС (рис 3.3). Аналогічно до графіку температурної залежності, фазовому переходу «плавлення-нагрів» відповідає горизонтальна ділянка прямої залежності швидкості руху фронту (рис. 3.3 –б).

Поведінка реакції СВС значно змінюється залежно від типу плакованого матеріалу та його термодинамічних параметрів. Зокрема, у разі плакування матеріалом з більшим значенням прихованої теплоти плавлення  $\lambda$ , необхідно надати більше тепла для його плавлення. Максимальна температура фронту і, як наслідок, швидкість руху фронту знижуються у відповідності з модельними розрахунками (рівняння 2,3,7). Це проілюстровано на прикладі порівняння двох матеріалів з різними значеннями прихованої теплоти плавлення  $\lambda$ : вісмуту ( $\lambda=52.09 \cdot 10^3$  [32]) та срібла ( $\lambda=104.8 \cdot 10^3$  [32]). Для срібла, у якого значення прихованої теплоти плавлення  $\lambda$  вдвічі більше, зниження температури на ділянці, що відповідає плавленню (за товщини плакованого матеріалу до 20 мкм) відбувається значно швидше, ніж для вісмуту (рис. 3.2). Відповідно, більше зменшується швидкість руху фронту реакції СВС у фользі, плакованій сріблом (рис. 3.3).

Таким чином, вибираючи матеріал для плакування РБФ, необхідно враховувати його термодинамічні параметри, такі як температура випаровування,

прихована теплота плавлення, питома теплоємність та ін., що визначають теплові втрати на нагрів, можливе плавлення та випаровування плакованого прошарку.

### 3.3. Модель поширення реакції СВС у плакованій реакційній багат шаровій фользі за умови тепловідведення

За умови використання плакованої РБФ як локального джерела тепла, наприклад, для паяння, важливо не лише знати реакційні характеристики плакованої РБФ у її вільному стані, але й мати можливість передбачити їх зміну у зв'язку з контактом плакованої РБФ з теплопровідними пластинами. Тому, іншою важливою задачею є моделювання поширення реакції СВС у плакованій РБФ за її контакту з теплопровідними пластинами.

Опис поширення реакції СВС у плакованій РБФ здійснюється на основі феноменологічної моделі Т. Запорожець, А. Гусака та А. Устінова, яка визначає реакційні характеристики РБФ за умови тепловідведення [10]. Крім «модифікації» термодинамічного стимулу  $\Delta g^*$  утворення  $\delta$ -фази, потрібно також врахувати, що з появою плакованого шару зміниться також вираз для тепловідведення  $q_{an}^*$  на 1 атом плакованої РБФ внаслідок появи додаткових атомів плакованого матеріалу у складі РБФ. У відповідності з «модифікацією» термодинамічного стимулу та тепловідведення на 1 атом формулу для максимальної температури фронту (1.3) реакції СВС можна представити у вигляді:

$$3k_B(T_f - T_0) = f\Delta g^* - q_{an}^*, \quad (3.8)$$

де  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – стала Больцмана,  $T_0$  – початкова температура РБФ,  $f$  – ефективність РБФ,  $\Delta g^*$  – термодинамічний стимул утворення  $\delta$ -фази на 1 атом плакованої фольги, що визначається формулою (3.5);  $q_{an}^*$  – тепловідведення на 1 атом плакованої фольги.

### 3.3.1. Тепловідведення на 1 атом плакованої фольги

Як було показано в [10], загальна кількість тепла, втраченого через одиничну площу поверхні фольги:

$$j_Q \tau_j = \frac{\kappa_p \eta}{2\sqrt{\pi}} (T_f - T_0) \frac{1}{V_f}, \quad (3.9)$$

де  $\kappa_p = 401 \text{ Вт/(м·К)}$  – коефіцієнт теплопровідності контактних пластин (міді),  $\eta$  – безрозмірний коефіцієнт ефективності контакту, який залежить від шорохуватості контактної поверхні,  $0 < \eta \leq 1$ ,  $T_f$  – максимальна температура у фронті,  $V_f$  – швидкість руху фронту.

З урахуванням двостороннього контакту фольги з контактними пластинами, тепловідведення з поверхні плакованої фольги площею  $S_0$  і товщиною  $d_f + d_{pl}$  визначається як  $2j_Q \tau_j S_0$ .

Кількість атомів, яка міститься у плакованій фользі площею  $S_0$  товщиною  $d_f + d_{pl}$  є сумою атомів Ni/Al та Ві у композиційній структурі:

$$N = \frac{d_f S_0}{\Omega_f} + \frac{d_{pl} S_0}{\Omega_{pl}}, \quad (3.10)$$

З урахуванням рівнянь (3.9) і (3.10) тепловідведення на 1 атом плакованої фольги:

$$q_{an}^* = \frac{2j_Q \tau_j S_0}{N} = \frac{\kappa_p \eta}{2\sqrt{\pi}} \frac{2}{\frac{d_f}{\Omega_f} + \frac{d_{pl}}{\Omega_{pl}}} (T_f - T_0) \frac{1}{V_f} = 3k_B \frac{u^*}{V_f} (T_f - T_0), \quad (3.11)$$

Де введено позначення:

$$u^* := \frac{1}{3k_B} \frac{\kappa_p \eta}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\frac{d_f}{\Omega_f} + \frac{d_{pl}}{\Omega_{pl}}}, \quad (3.12)$$

Параметр  $u^*$  введено аналогічно до випадку неплакованої РБФ (1.4), для якої з урахуванням співвідношення Дюлонга-Пті даний параметр можна трактувати як

швидкість тепловідведення (відношення товщини РБФ до характерного часу її остигання).

### 3.3.2. Рівняння для визначення максимальної температури фронту плакованої фольги за умови тепловідведення

Спрощення формули (3.8) з урахуванням виразу (3.11) для тепловідведення на 1 атом плакованої фольги дозволяє отримати остаточний вираз для максимальної температури у фронті плакованої фольги з урахуванням тепловідводу:

$$T_f = T_0 + \frac{f \Delta g^*}{3k_B \left(1 + \frac{u^*}{V_f}\right)}, \quad (3.13)$$

З іншого боку, як було отримано раніше, температура у фронті пов'язана зі швидкістю руху фронту виразом (3.2). Спільний розв'язок рівнянь (3.2) і (3.13) дозволяє отримати систему рівнянь для швидкості руху фронту:

$$\begin{cases} V_f^2 = \frac{2}{c(1-c)} \frac{a^2 D \Delta g^*}{4l^2 - \Delta y_0^2} \frac{T_0 (k_B T_f + Q)}{Q^2 (T_f - T_0)} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_f}\right) & (1) \\ V_f^2 = \frac{9k_B^2 u^{*2} (T_f - T_0)^2}{[f \Delta g^* - 3k_B (T_f - T_0)]^2} & (2) \end{cases}, \quad (3.14)$$

Прирівнявши рівняння (1) та (2) системи (3.14), отримуємо рівняння для визначення максимальної температури фронту плакованої РБФ за умови тепловідведення. Підставляючи знайдену з даного рівняння температуру фронту у рівняння (3.13), можна визначити швидкість фронту реакції СВС у плакованій РБФ за її контакту з теплопровідними пластинами.

### 3.3. Дослідження впливу характеристик мікроструктури багатошарової фольги, розміщеної в зоні з'єднання, на поширення в ній фронту реакції СВС

Для перевірки моделі поширення реакції СВС у плакованій РБФ у її вільному стані було проведено експерименти з визначення швидкості руху фронту РБФ за методикою, описаною в розділі 2. Для цього використовувалися дві РБФ, отримані за однакових умов методом електронно-променевого осадження, одна з яких була плакована прошарком інертного матеріалу (вісмут) заданої товщини. Як контрольний зразок використовували РБФ, що була отримана за тих само умов, без нанесення інертного матеріалу. Характеристики РБФ, що використовувалися в дослідженнях, наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Характеристики досліджуваних РБФ

Номер РБФ	Хімічний склад, at. %		Плакований шар	Товщина, мкм		Період, нм
	Ni	Al		Плакований матеріал	Реакційний матеріал	
AN-241	59.1	40.9	-	-	65	240
AN-242	59.1	40.9	Bi	10	45	225

Швидкості руху фронту, які було експериментально виміряні для кожної з РБФ наведено у табл. 3.2 – 3.3.

Як видно з отриманих експериментальних даних, швидкість руху фронту СВС реакції для фольги без прошарку інертного матеріалу є вищою, ніж у випадку її плакування, що відповідає розробленій моделі. З урахуванням отриманого експериментально середнього значення швидкості РБФ без інертного матеріалу, було аналітично розраховано невизначені модельні коефіцієнти термодинамічного стимулу  $\Delta g_0$  утворення  $\delta$ -фази на 1 атом, початкової товщини інтерметалідної фази  $\Delta u_0$  та коефіцієнту теплового обміну  $k$ . Підставивши дані коефіцієнти в рівняння

(3.1) та (3.2) було отримано теоретичні значення швидкості досліджуваних РБФ. Порівняння теоретичних значень з експериментальними наведено у табл. 3.4.

Таблиця 3.2

Експериментально визначена швидкість руху фронту для РБФ AN-241

№ виміру	Відстань між фотодатчиками L, мм	Час проходження СВС реакції t, мс	Швидкість руху фронту СВС реакції v, м/с
1	50	46.3	1.08
2	50	45.7	1.09
3	50	49.9	1.00
4	50	50.2	1.00
Середнє значення швидкості, м/с			$1.04 \pm 0.05$

Таблиця 3.3

Експериментально визначена швидкість руху фронту для РБФ AN-242

№ виміру	Відстань між фотодатчиками L, мм	Час проходження СВС реакції t, мс	Швидкість руху фронту СВС реакції v, м/с
1	50	59.3	0.84
2	50	56.5	0.88
3	50	69.9	0.72
4	50	55.5	0.9
Середнє значення швидкості, м/с			$0.84 \pm 0.08$

Таблиця 3.4

Значення швидкостей поширення фронту реакції СВС

Номер фольги	Швидкість, м/с	
	Експериментальні значення	Моделльні значення
AN-241	$1.04 \pm 0.05$	1.09
AN-242	$0.84 \pm 0.08$	0.77

На рис. 3.4 і 3.5 представлено результати моделювання температури та швидкості руху фронту з урахуванням аналітично визначених параметрів для випадку РБФ, плакованої вісмут.



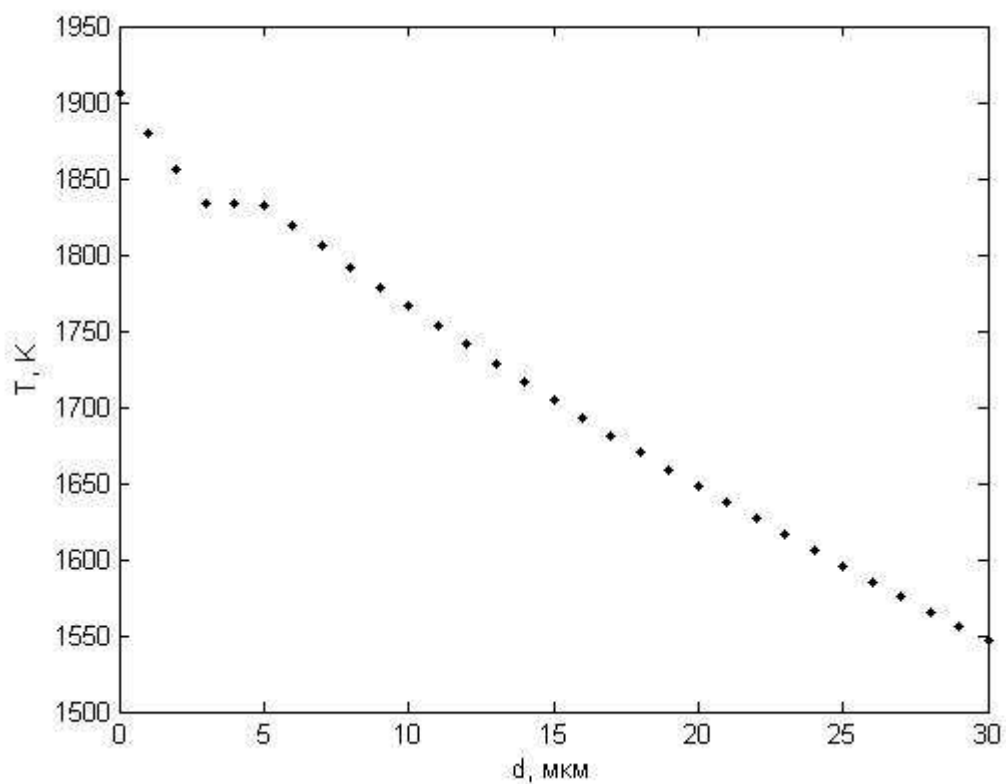


Рис. 3.4 – Графік залежності максимальної температури фронту реакції СВС від товщини плакованого вісмуту

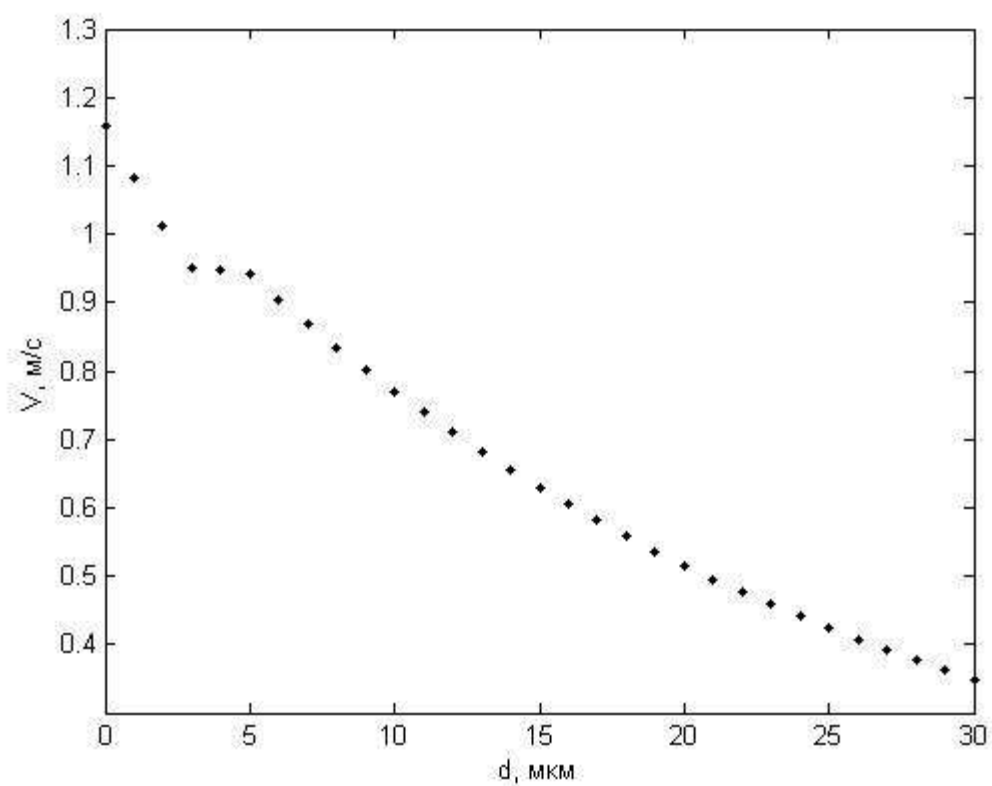


Рис. 3.5 – Графік залежності швидкості руху фронту реакції СВС від товщини плакованого вісмуту

### Висновки до розділу 3

Створено модель поширення реакції СВС у плакованій РБФ за відсутності контакту з теплопровідними пластинами. В моделі враховується, що кількість теплоти, отриманої в результаті екзотермічної реакції, зменшується внаслідок втрат тепла на нагрів, можливе плавлення та випаровування плакованого прошарку. Відповідно до цього визначені температура та швидкість поширення фронту реакції СВС.

На прикладі плакування РБФ вісмутом та сріблом показано, що температура та швидкість руху фронту у випадку плакування фольги інертним матеріалом залежить не тільки від реакційних характеристик фольги, але й від товщини плакованого матеріалу та його термодинамічних параметрів.

За експериментально отриманими даними побудовано аналітичні графіки максимальної температури та швидкості руху фронту реакції СВС у РБФ, плакованій вісмутом. Показано, що за тонких прошарків вісмуту (до 5 мкм) відбувається його випаровування. За збільшення товщини плакованого прошарку теплота реакції СВС витрачається на його нагрів та плавлення. Як температура, так і швидкість фронту реакції СВС зменшуються зі збільшенням товщини плакованого прошарку.

## **РОЗДІЛ 4**

### **ВЛАСТИВОСТІ З'ЄДНАНЬ МІДНИХ ПЛАСТИН, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ РЕАКЦІЙНОГО ПАЯННЯ**

Реакційне паяння має важливе значення для отримання якісних з'єднань компонентів електронних пристроїв без їх термічного пошкодження [30]. Основними критеріями оцінки якості з'єднань, отриманих з використанням РБФ, є не тільки їх високі механічні характеристики, порівняно з отриманими традиційним паянням, але й збереження характеристик електропровідності та тепловідведення. У даному розділі було досліджено структуру та електропровідні властивості з'єднань мідних пластин, отриманих паянням за рахунок ініціювання реакції СВС в багат шаровій фользі Ni/Al розміщеній в зоні з'єднання.

#### **4.1. Структура паяних з'єднань мідних пластин**

Використання РБФ Ni/Al для отримання з'єднань мідних пластин обумовлено тим, що серед реакційних плівок з шарами алюмінію система Ni-Al має найбільшу теплоту реакції, а отже здатна до утворення найбільшої кількості теплоти [5]. Отримання з'єднань мідних пластин ґрунтувалося на ідеї, що тепло, виділене в ході екзотермічної реакції локально нагріватиме поверхні контакту, що з'єднуються, а саме, припій, нанесений на мідь. Отриманого тепла має бути достатньо, щоб розплавити припій, який протікатиме в тріщини, утворені в РБФ під дією прикладеного до зразків тиску.

Високі механічні та експлуатаційні характеристики з'єднань, отриманих методом реакційного паяння, залежать насамперед від кількості та якості протікання припою через тріщини, що утворюються в інтерметалідній структурі. У випадку протікання припою через інтерметалідний шар, утворений в результаті реакції СВС в РБФ, в зоні з'єднання буде сформована композитна структура з високими

механічними властивостями. Зрозуміло, що характеристики такої композитної структури визначатимуться кількістю тріщин, утворених в інтерметалідному шарі, і ступінню їх заповнення розплавленим припоєм. Це можна визначити за допомогою мікроструктурних досліджень з'єднань мідних пластин, отриманих з використанням РБФ Ni/Al.

#### 4.1.1. Структурні характеристики з'єднань, отриманих з використанням реакційної багатошарової фольги Ni/Al

З'єднання мідних пластин, отриманих з використанням РБФ Ni/Al були отримані за попередньо описаною в розділі 2 методикою реакційного паяння. Для цього використовувалися модельні зразки текстолітових плат, вкритих міддю. Розміри зразків становили 17x10x1.5 мм<sup>3</sup>. Попередньо на зразки наносили припій ПОС 60 (60 ваг.% Sn – 40 ваг.% Pb) товщиною близько 20 мкм. Площа контакту зразків становила 10x10 мм<sup>2</sup>. Структурні характеристики РБФ Ni/Al, які використовували для отримання з'єднань наведено у табл. 4.1. Процес з'єднання відбувався за кімнатної температури під прикладеним тиском. Після проведення процесу реакційного паяння зразки перевірялися на механічну міцність. Усі зразки витримали ударне навантаження 0.25 Н.

Таблиця 4.1

Структурні характеристики РБФ Ni/Al, які використовували для отримання з'єднань

№ фольги	Склад, ваг %		Товщина РБФ, мкм	Період чергування шарів, нм
	Al	Ni		
NR-330	35.04	64.96	60	235
AN-171	28.8	71.2	60	513
AN-174	31.5	68.5	57	463

В загальному, структурні характеристики з'єднань, отриманих з використанням РБФ Ni/Al, відповідають методології реакційного паяння. Горіння РБФ Ni/Al відбувається в усьому об'ємі, в результаті чого в ній утворюється однорідна структура інтерметаліду NiAl з високим ступенем пористості (рис 4.1). Тепла, яке виділяється під час екзотермічної реакції РБФ Ni/Al товщиною 60 мкм достатньо для плавлення припою. Це підтверджується наявністю кульок розплавленого припою, витісненого на поверхню зразків під дією прикладеного тиску.

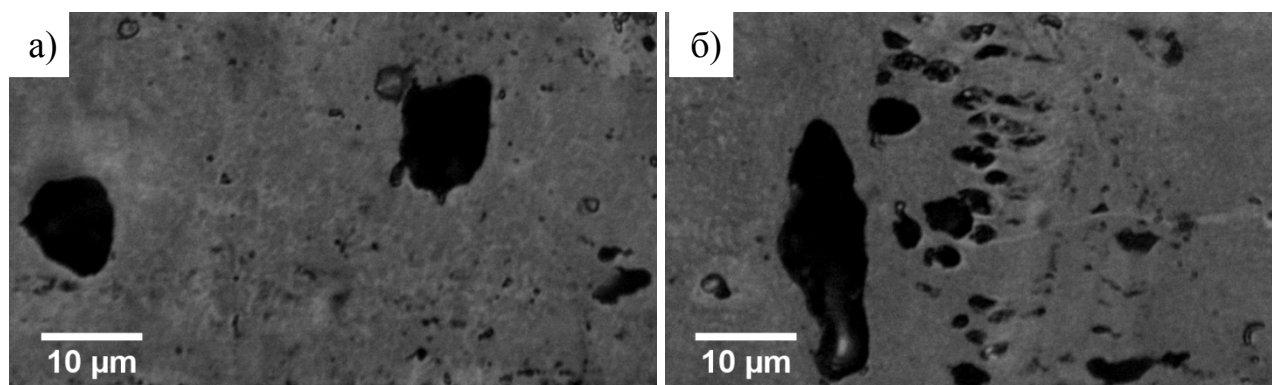


Рис. 4.1 – Мікроструктура РБФ Ni/Al після проходження в ній екзотермічної реакції:  
а) РБФ Ni/Al (28.8 ваг.% Al – 71.2 ваг.% Ni) товщиною 60 мкм; б) РБФ Ni/Al (31.5 ваг.% Al – 68.5 ваг.% Ni) товщиною 57 мкм

В результаті прикладеного тиску в РБФ утворюються тріщини, що заповнюються припоєм (рис. 4.2). Кількість тріщин та руйнування цілісності ІМС залежать від сили стиснення з'єднаних поверхонь. Зверху діапазон тиску обмежується величиною, на якій реакція СВС зупиняється внаслідок високої втрати тепла, знизу – малою кількістю тріщин в ІМС та незаповненістю цих тріщин припоєм. Виходячи з отриманих даних, раціональний діапазон зміни тиску для РБФ Ni/Al знаходиться в діапазоні 50-8500 кПа.

Проте, у разі використання РБФ Ni/Al для реакційного паяння мідних пластин виникають суттєві недоліки, що погіршують якість з'єднань. По-перше, це погана

змочуваність РБФ Ni/Al припоєм SnPb. Внаслідок цього навіть за достатнього тиску, що забезпечує фрагментацію ІМС та достатню кількість утворених у ній тріщин, з'єднання характеризуються незадовільним протіканням припою SnPb у дані тріщини в РБФ. Більшість із них залишаються незаповненими припоєм (рис 4.3). Крім того, спостерігається незадовільна адгезія між РБФ Ni/Al та припоєм SnPb, що підтверджується наявністю дефектів у структурі (пори, тріщини, щілини на межі поділу). Зокрема, у випадку руйнування з'єднання розрив відбувається на межі контакту «РБФ Ni/Al – припій SnPb».

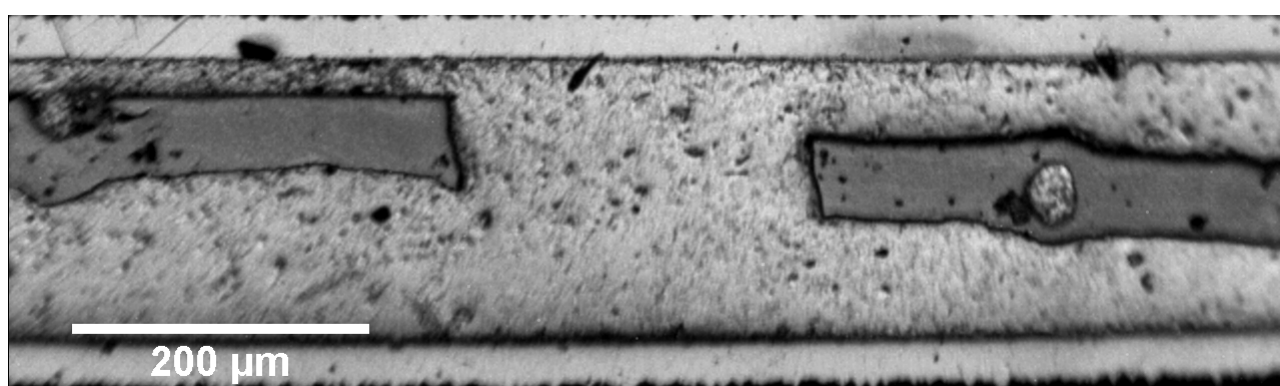


Рис. 4.2 – Мікроструктура поперечного перерізу з'єднання, отриманого з використанням РБФ Ni/Al (28.8 ваг.% Al – 71.2 ваг.% Ni) товщиною 60 мкм під тиском  $0.5 \text{ кг/см}^2$ . Під дією тиску в РБФ виникають тріщини, що заповнюються припоєм SnPb

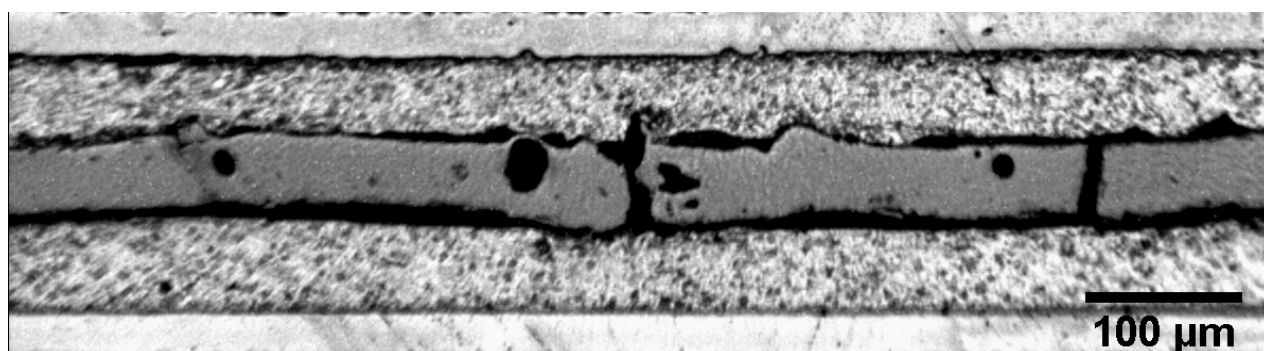


Рис. 4.3 – Мікроструктура поперечного перерізу з'єднання, отриманого з використанням РБФ Ni/Al товщиною 57 мкм під тиском 0.765 МПа. Внаслідок поганої змочуваності РБФ Ni/Al припоєм SnPb тріщини в РБФ незаповнені припоєм.

Крім того, незадовільна адгезія між РБФ Ni/Al та припоєм SnPb призводить до появи структурних дефектів на межі поділу

У зв'язку з наведеними особливостями використання РБФ Ni/Al для реакційного паяння мідних пластин, адгезія між РБФ та припоєм та змочування РБФ припоєм набувають важливого значення для забезпечення якісного з'єднання.

Цього можна досягти шляхом осадження на поверхню РБФ прошарку інертного (тобто нереакційного) матеріалу, який змочується припоєм та забезпечує гарну адгезію між компонентами. З іншого боку, як було показано раніше, залежно від вибору інертного матеріалу відповідним чином зменшуються реакційні характеристики РБФ (такі як швидкість поширення фронту реакції СВС і температуру фронту). Тому, важливо правильно вибрати матеріал для плакування РБФ, що дозволить забезпечити змочування та адгезію між компонентами за мінімальних теплових втрат на нагрів та плавлення даного інертного прошарку.

#### **4.1.2. Вплив плакованого прошарку олова на мікроструктуру паяних з'єднань мідних пластин**

Олово було обрано як матеріал для плакування РБФ з огляду на використання в процесі з'єднання припою ПОС 60 (60 ваг.% Sn – 40 ваг.% Pb). Передбачалося, що оскільки олово є основною складовою даного припою, то плакований прошарок олова має гарно змішуватися з припоєм.

Для дослідження впливу плакованого прошарку олова на мікроструктуру з'єднань мідних пластин, за попередньо описаною в розділі 2 методикою реакційного паяння було отримано з'єднання з використанням РБФ Ni/Al, плакованої з обох сторін прошарком олова. Для цього використовувалися модельні зразки текстолітових плат, вкритих міддю. Розміри зразків становили  $17 \times 10 \times 1.5 \text{ мм}^3$ . Попередньо на зразки наносили припій ПОС 60 (60 ваг.% Sn – 40 ваг.% Pb). Площа контакту зразків становила  $10 \times 10 \text{ мм}^2$ . Структурні характеристики РБФ Ni/Al, плакованих з обох сторін прошарком олова, які використовували для отримання

з'єднань наведено у табл. 4.2. Процес з'єднання відбувався за кімнатної температури під прикладеним тиском. Після проведення процесу реакційного паяння зразки перевірялися на механічну міцність. Більшість зразків витримали ударне навантаження 0.25 Н.

Таблиця 4.2

Структурні характеристики РБФ Ni/Al, плакованих з обох сторін прошарком олова, які використовували для отримання з'єднань

№ фольги	Склад, ваг %		Товщина, мкм			Період чергування шарів, нм
			Sn	NiAl	Sn	
	Al	Ni				
AN-163	38,3	61,7	5	35	11	269
AN-167	27,7	72,3	11	37	10	514
AN-166	36,1	63,9	7	34	3	472
AN-134	37.9	62.1	8	42	5	263
AN-133	28.1	71.9	7	55	8	344

В загальному, структурні характеристики з'єднань, отриманих з використанням РБФ Ni/Al, плакованої з обох сторін прошарком олова, відповідають методології реакційного паяння. Оскільки олово наносилося безпосередньо на реакційну систему Ni/Al у процесі її виготовлення методом електронно-променевого осадження елементів, то поверхня їх контакту є максимально рівною, з відсутністю дефектів, таких як пори чи тріщини, що забезпечує ідеальну адгезію між реакційним матеріалом NiAl та плакованим оловом (рис. 4.4). Крім того, метод електронно-променевого осадження дозволяє рівномірно наносити плакований матеріал по усій площі реакційної системи Ni/Al та контролювати його товщину.

В результаті прикладеного тиску в РБФ утворюються тріщини, що заповнюються припоєм (рис. 4.5). Кількість тріщин та інтенсивність фрагментування ІМС залежать від тиску, прикладеного до системи в процесі реакційного паяння. Зверху діапазон тиску обмежується величиною, на якій реакція СВС зупиняється внаслідок високої втрати тепла, знизу – малою кількістю тріщин в



ІМС та незаповненістю цих тріщин припоєм. Виходячи з отриманих даних, раціональний діапазон зміни тиску для РБФ Ni/Al знаходиться в діапазоні 50-6000 кПа. Крім того, було помічено, що так званий ефект «старіння фольги» також обмежує діапазон тиску зверху. Зокрема, для фольги AN-166 (табл. 4.2), для якої оптимальне значення тиску для отримання з'єднання мідних пластин становило близько  $10 \text{ кг/см}^2$ , за повторення експерименту за тих само умов через півроку оптимальне значення тиску змінилося вже до  $0.5-1 \text{ кг/см}^2$ .

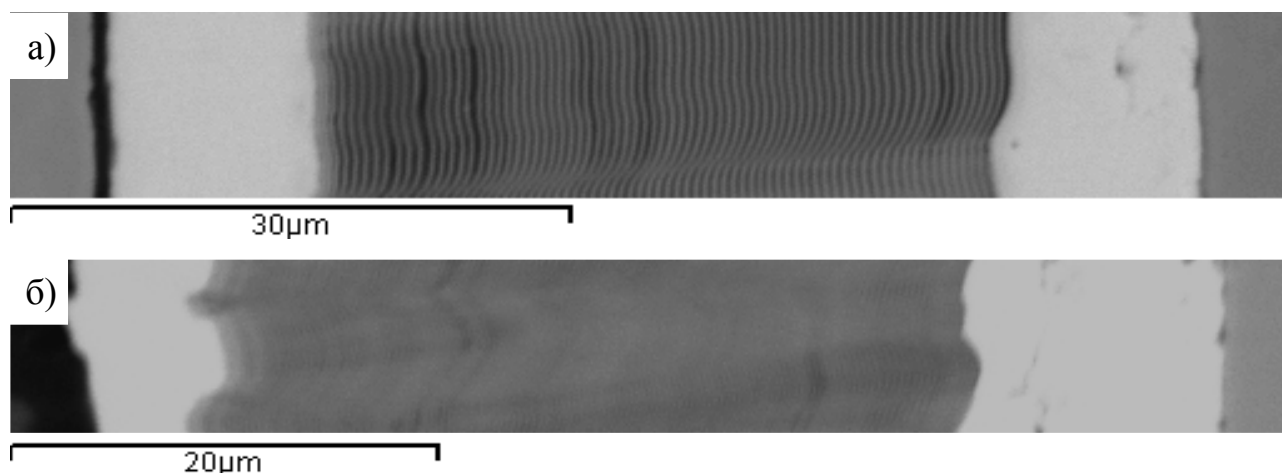


Рис. 4.4 – Мікроструктура РБФ Ni/Al, плакованої з обох сторін прошарком олова: а) NiAl 37 мкм, Sn 11 мкм і 10 мкм; б) NiAl 35 мкм, Sn 5 мкм і 11 мкм

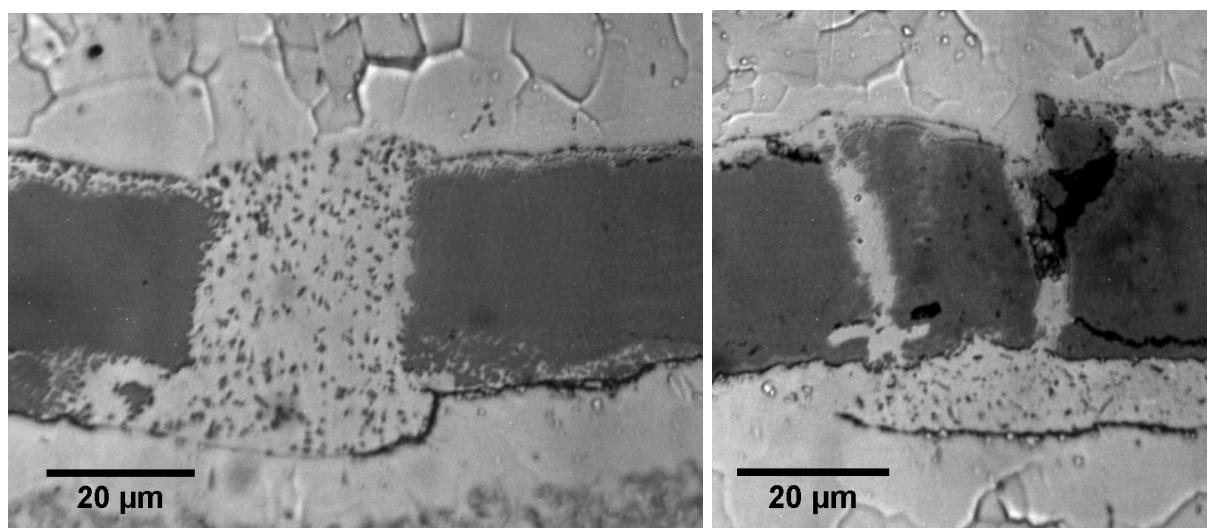


Рис. 4.5 – Мікроструктура поперечного перерізу з'єднання, отриманого з використанням РБФ Ni/Al товщиною 37 мкм, плакованої з обох сторін прошарком

олова (10 мкм і 11 мкм відповідно) під тиском  $0.12 \text{ кг/см}^2$ . Під дією тиску в РБФ виникають тріщини, що заповнюються припоєм SnPb

Проте, використання РБФ Ni/Al, плакованої з обох сторін прошарком олова для реакційного паяння мідних пластин виявляє декілька суттєвих недоліків, що погіршують якість з'єднань. По-перше, екзотермічна реакція в РБФ є нестабільною, з посиленням та послабленням фронту СВС уздовж РБФ. Відповідно до нестабільності поширення фронту СВС реакції, спостерігається змінна структура РБФ: у ній водночас наявні як ділянки однорідної ІМС NiAl з високим ступенем пористості (рис 4.6 – а), так і ділянки непрореагованої шаруватої структури (рис 4.6 – б). Внаслідок цього кількість теплоти, що могла б виділитися під час екзотермічної реакції, зменшується. Отриманого в ході СВС реакції тепла виявляється недостатньо, щоб розплавити плакований прошарок олова вздовж усієї фольги.

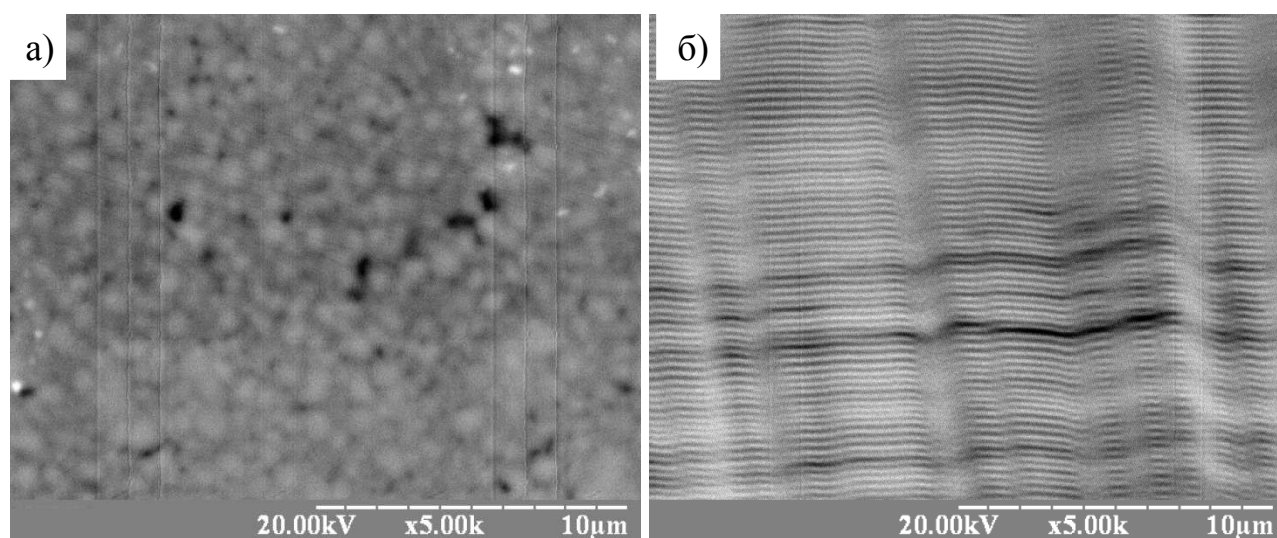


Рис. 4.6 – Мікроструктура РБФ Ni/Al, товщиною 35 мкм, плакованої з обох сторін прошарком олова (5 мкм і 11 мкм відповідно), після проходження в ній екзотермічної реакції: а) ділянки однорідної ІМС NiAl; б) ділянки непрореагованої шаруватої структури

Таким чином, в РБФ утворюються ділянки непрореагованої шаруватої структури, де плакований прошарок олова не розплавився та не змішався з припоєм SnPb внаслідок послаблення поширення фронту реакції СВС (рис 4.7). Це, крім

усього іншого, підтверджується даними хімічного аналізу (табл. 4.3 – точка 1). Крім того, нерозплавлений прошарок олова має погану адгезію з припоєм (рис. 4.8), що проявляється в появі структурних дефектів на межі контакту (пори, щілини, тріщини). Зокрема, у випадку руйнування з'єднання розрив відбувається на межі контакту «плакований шар Sn – припій SnPb».

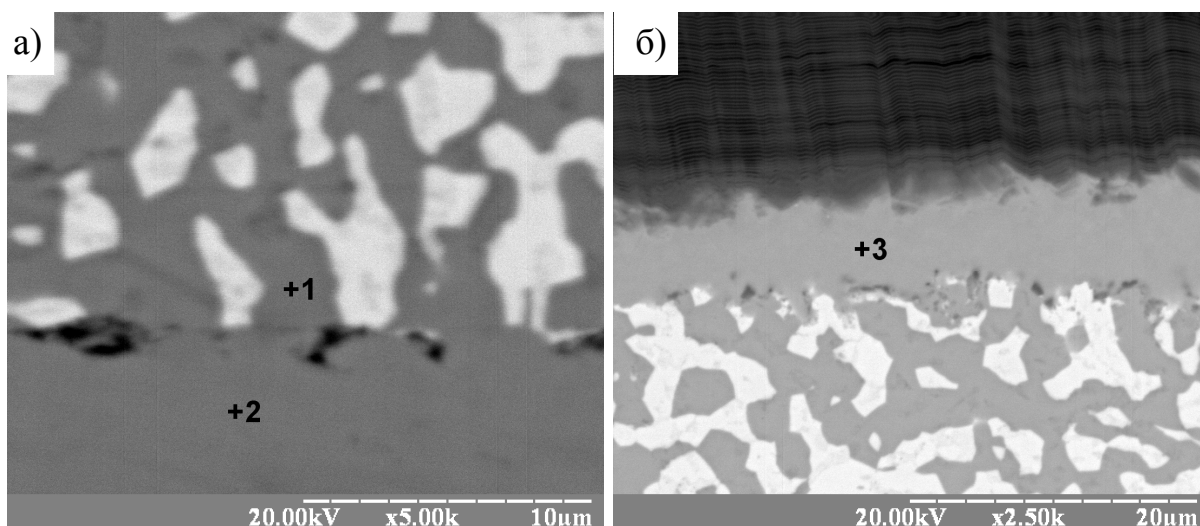


Рис. 4.7 – Мікроструктура поперечного перерізу з'єднань, отриманих з використанням РБФ Ni/Al, плакованої з обох сторін прошарком олова: а) NiAl 35 мкм, Sn 5 мкм і 11 мкм, тиск 30 кг/см<sup>2</sup> ; б) NiAl 34 мкм, Sn 7 мкм і 3 мкм, тиск 30 кг/см<sup>2</sup>. Цифрами позначено місця аналізу хімічного складу межі поділу між плакованим прошарком Sn та припоєм SnPb (табл. 3). Плакований прошарок олова не розплавився та не змішався з припоєм SnPb внаслідок нестабільного поширення фронту реакції CBC

Таблиця 4.3

Хімічний склад межі поділу між плакованим прошарком Sn та припоєм SnPb

	Хімічний склад, ат. %				
Місце аналізу	Al	Ni	Cu	Sn	Pb
1	2.086	0.685	0	96.693	0.536
2	2.427	0.642	0.349	96.287	0.295

3	0	1.044	0.574	98.216	0.166
---	---	-------	-------	--------	-------

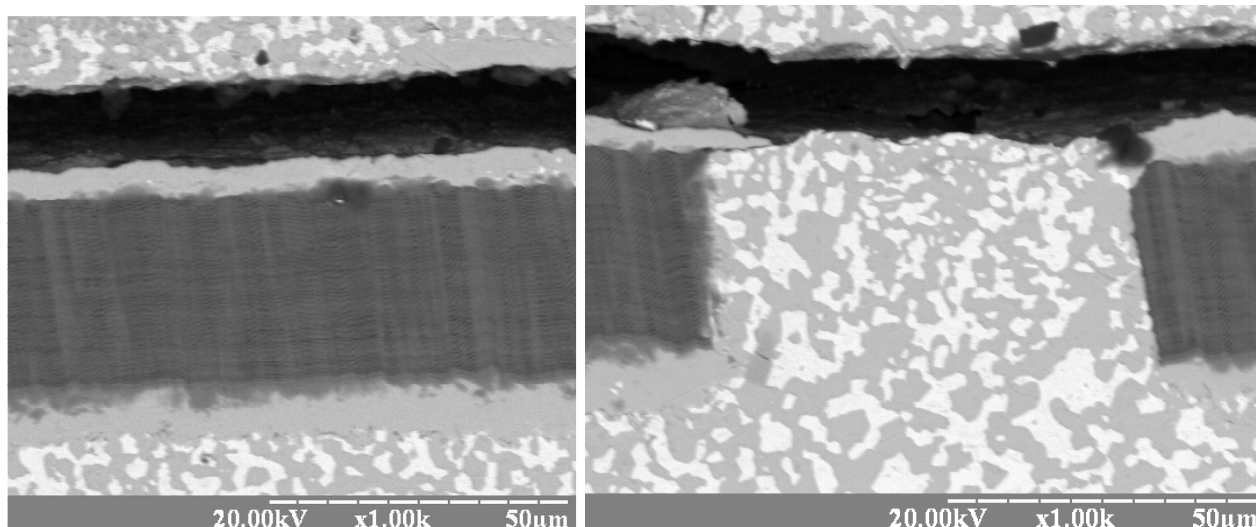


Рис. 4.8 – Мікроструктура поперечного перерізу з'єднання, отриманого з використанням РБФ Ni/Al товщиною 35 мкм, плакованої з обох сторін прошарком олова (5 мкм і 11 мкм відповідно) під тиском 30 кг/см<sup>2</sup>. Наявність дефектів на межі контакту плакованого шару Sn та припою SnPb внаслідок незадовільної адгезії між плакованим прошарком та припоєм

Більше того, помічено, що тріщини у фользі, заповнені припоєм, утворюються переважно в тих ділянках фольги, яким відповідає повноцінне проходження СВС реакції з утворенням ІМС (рис. 4.9). Склад припою в даних тріщинах відповідає припою ПОС 85 (85.9 ваг.% Sn – 14.1 ваг.% Pb), що свідчить про те, що плаковане олово змішалось з припоєм SnPb, нанесеним на мідні пластини (табл. 4.4). Проте, іншим недоліком використання олова як плакованого прошарку для реакційного паяння мідних пластин є його реакція з нікелем. Було помічено, що розплавлене олово, крім змішування з припоєм SnPb також реагує з елементом Ni багат шарової реакційної структури Ni/Al (рис. 4.10). В результаті цієї реакції утворюється ІМС Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> (55.87 ат.% Sn – 44.13 ат.% Ni) (табл. 4.5), що додатково відбирає тепло, отримане в ході екзотермічної реакції. Саме ці теплові втрати можуть бути причиною того, що екзотермічна реакція в РБФ, плакованій оловом, є нестабільною.

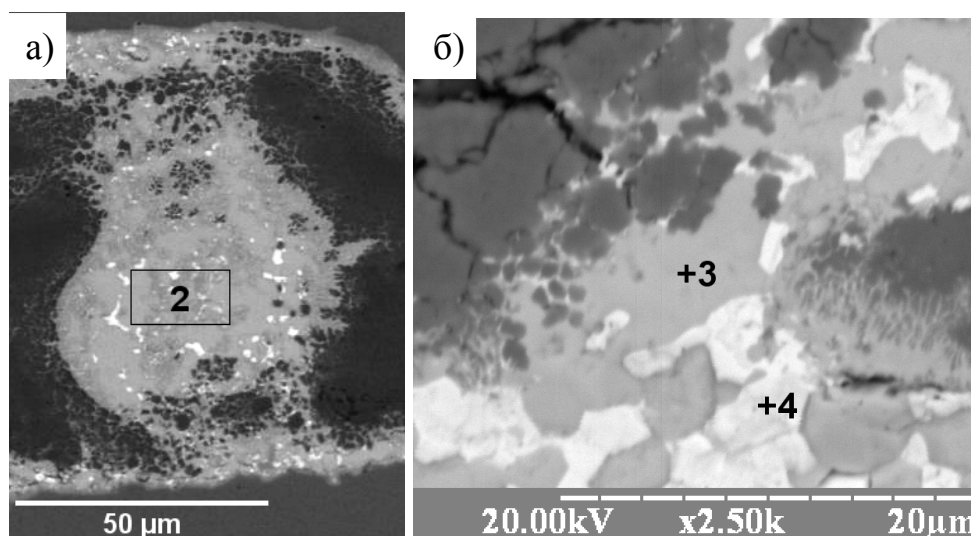


Рис. 4.9 – Мікроструктура поперечного перерізу з'єднань, отриманих з використанням РБФ Ni/Al, плакованої з обох сторін прошарком олова: а) NiAl 55 мкм, Sn 7 мкм і 8 мкм, тиск 3 кг/см<sup>2</sup> ; б) NiAl 34 мкм, Sn 7 мкм і 3 мкм, тиск 30 кг/см<sup>2</sup>. Під дією тиску в РБФ виникають тріщини, що заповнюються припоєм SnPb. Цифрами позначено місця аналізу хімічного складу припою (табл. 4.4)

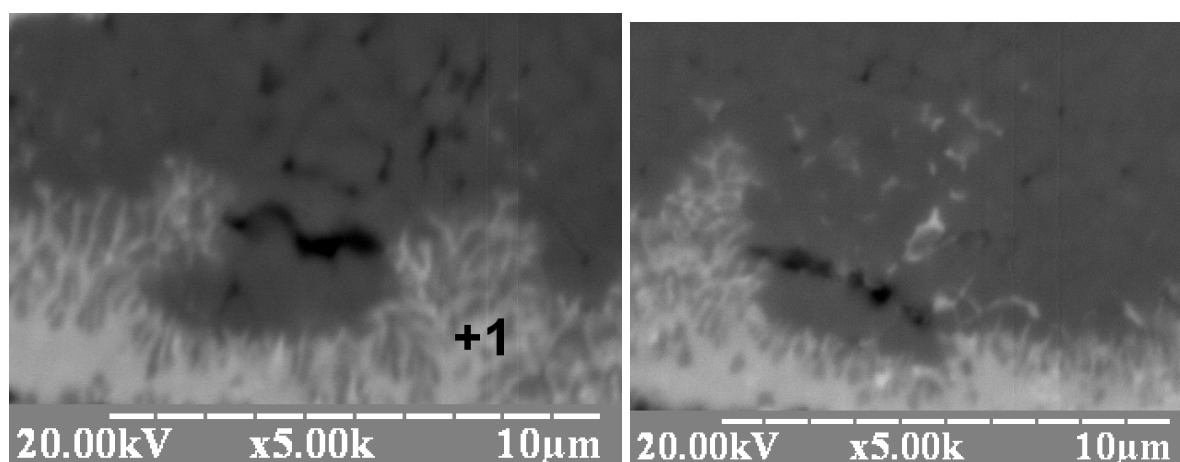


Рис. 4.10 – Мікроструктура поперечного перерізу з'єднання, отриманого з використанням РБФ Ni/Al товщиною 34 мкм, плакованої з обох сторін прошарком олова (7 мкм і 3 мкм відповідно) під тиском 30 кг/см<sup>2</sup>. Розплавлений прошарок плакованого олова реагує з елементом Ni багатошарової реакційної структури Ni/Al, утворюючи ІМС Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>. Цифрою позначено місце аналізу хімічного складу ІМС (табл. 4.5)

Таблиця 4.4

Хімічний склад припою, що протікає в тріщини, утворені в РБФ Ni/Al,  
плакованій з обох сторін прошарком олова

	Хімічний склад, ваг. %				
Місце аналізу	Al	Ni	Cu	Sn	Pb
2	0.21	5.45	4.24	82.37	7.73
3	0	0.4	0.16	98.39	1.05
4	0.32	1.12	0	2.5	96.06

Таблиця 4.5

Хімічний склад ІМС, утвореної внаслідок реакції розплавленого Sn з елементом Ni багат шарової реакційної структури

	Хімічний склад, ат. %				
Місце аналізу	Al	Ni	Cu	Sn	Pb
1	16.78	35.3	0.977	44.697	2.246

Таким чином, хоча використання олова як плакованого прошарку забезпечує виконання основних засад реакційного паяння, необхідно вибрати інший матеріал для плакування РБФ, який не має здатності до утворення ІМС з Ni та не буде значно послаблювати хід екзотермічної реакції в багат шаровій реакційній структурі Ni/Al.

#### **4.1.3. Вплив плакованого прошарку вісмуту на мікроструктуру паяних з'єднань мідних пластин**

Вісмут було обрано замість олова як матеріал для плакування РБФ Ni/Al, оскільки цей елемент не утворює ІМС з жодним елементом (Al та Ni) багат шарової реакційної структури Ni/Al. Таким чином, можливо зменшити втрати теплоти, що, ймовірно, призводять до нестабільності екзотермічної реакції в багат шаровій

реакційній структурі Ni/Al. Крім того, розраховуючи товщину плакованого прошарку вісмуту відповідно до хімічного складу та товщини припою SnPb, можливо підібрати ці параметри так, щоб у результаті змішування плакованого прошарку вісмуту з припоєм SnPb утворився низькотемпературний евтектичний припій BiSnPb. Такий евтектичний припій потребує менших втрат тепла на змішування його компонентів. Водночас використання низькотемпературного припою необхідно для забезпечення оптимальних умов реакційного паяння для з'єднання термочутливих компонентів або матеріалів з різними коефіцієнтами термічного розширення без термічного пошкодження.

Для дослідження впливу плакованого прошарку вісмуту на мікроструктуру з'єднань мідних пластин, за попередньо описаною в розділі 2 методикою реакційного паяння було отримано з'єднання з використанням РБФ Ni/Al, плакованої з обох сторін прошарком вісмуту. Для цього використовувалися модельні зразки мідних пластин розмірами  $17 \times 10 \times 1.5$  мм<sup>3</sup>. Попередньо на зразки наносили припій ПОС 60 (60 ваг.% Sn – 40 ваг.% Pb). Площа контакту зразків становила  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Структурні характеристики РБФ Ni/Al, плакованих з обох сторін прошарком олова, які використовували для отримання з'єднань наведено у табл. 4.6. Процес з'єднання відбувався за кімнатної температури під прикладеним тиском. Після проведення процесу реакційного паяння зразки перевірялися на механічну міцність. Більшість зразків витримали ударне навантаження 0.25 Н.

В загальному, структурні характеристики з'єднань, отриманих з використанням РБФ Ni/Al, плакованої з обох сторін прошарком вісмуту, відповідають методології реакційного паяння. Нанесення вісмуту безпосередньо на реакційну систему Ni/Al у процесі її виготовлення методом електронно-променевого осадження елементів забезпечує ідеальну адгезію між реакційним матеріалом NiAl та плакованим вісмутом за рахунок максимально рівної їх поверхні контакту, з відсутністю дефектів, таких як пори чи тріщини (рис. 4.11). Крім того, метод пошарового електронно-променевого осадження дозволяє рівномірно наносити вісмут по усій площі реакційної системи Ni/Al та контролювати його товщину.

Таблиця 4.6

Структурні характеристики РБФ Ni/Al, плакованих з обох сторін прошарком вісмуту, які використовували для отримання з'єднань

№ фольги	Склад, ваг %		Товщина, мкм			Період чергування шарів, нм
			Bi	NiAl	Bi	
	Al	Ni				
AN-198	31.5	68.5	11	24	8	409
AN-199	31.6	68.4	11	32	3	388
AN-220	28.4	71.6	8	36	7	424
AN-221	24.25	75.75	8	32	7	413
AN-228	35.2	64.8	5	37	4	329

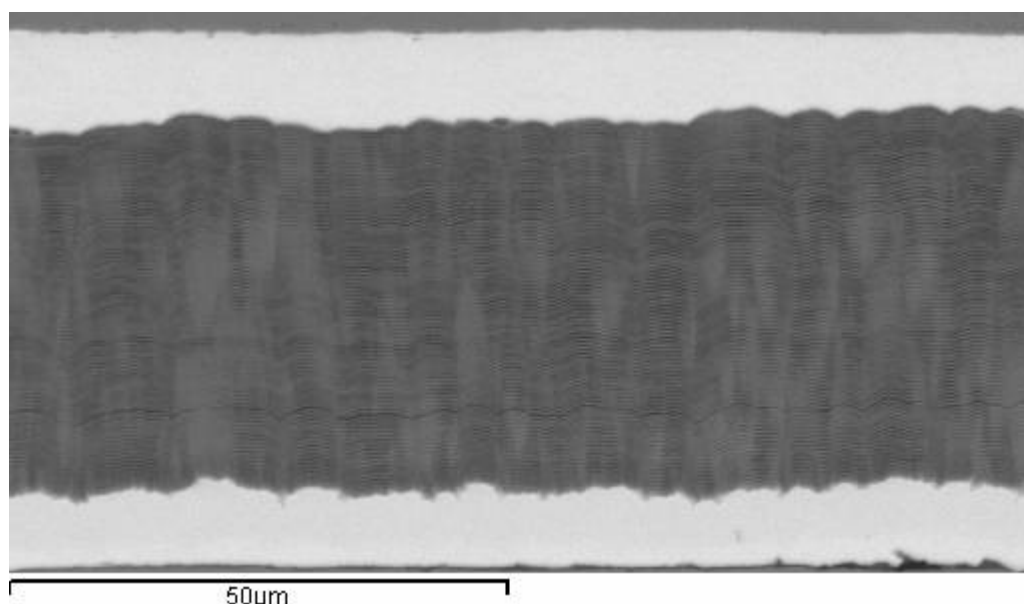


Рис. 4.11 – Мікроструктура РБФ Ni/Al, товщиною 36 мкм, плакованої з обох сторін прошарком вісмуту (8 мкм і 7 мкм відповідно)

В результаті прикладеного тиску в РБФ утворюються тріщини, що заповнюються припоєм (рис. 4.12). При дослідженні мікроструктури поперечного перерізу з'єднань за достатньо великих збільшень ( $\times 400$  –  $\times 1000$ ) було помічено, що структура утвореного припою відповідає евтектичній (рис. 4.13). Зокрема, у випадку використання фольги AN-199 (табл. 4.6) склад припою BiSnPb (табл. 4.7) приблизно відповідає евтектичному низькотемпературному припою BiPbSn (50 ваг.% Bi – 28 ваг.% Pb – 22 ваг.% Sn) з температурою плавлення 100 °C [31]. На рис. 4.14



наведено мікроструктуру поперечного перерізу з'єднання, отриманого з використанням даної РБФ.

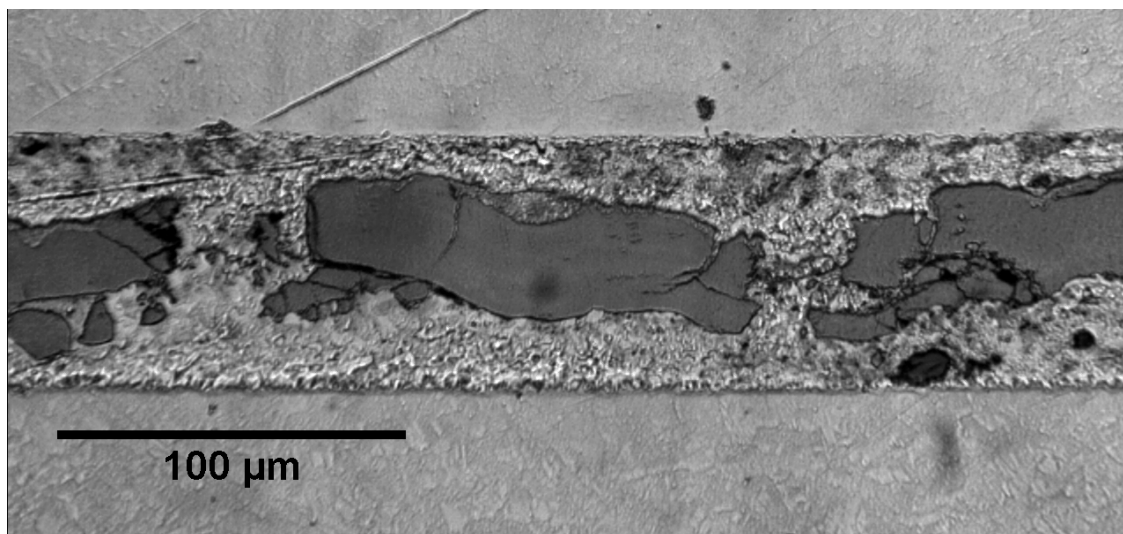


Рис. 4.12 – Мікроструктура поперечного перерізу з'єднання, отриманого з використанням РБФ Ni/Al товщиною 37 мкм, плакованої з обох сторін прошарком вісмуту (5 мкм і 4 мкм відповідно). Під дією тиску  $1 \text{ кг/см}^2$  в РБФ виникають тріщини, що заповнюються припоєм

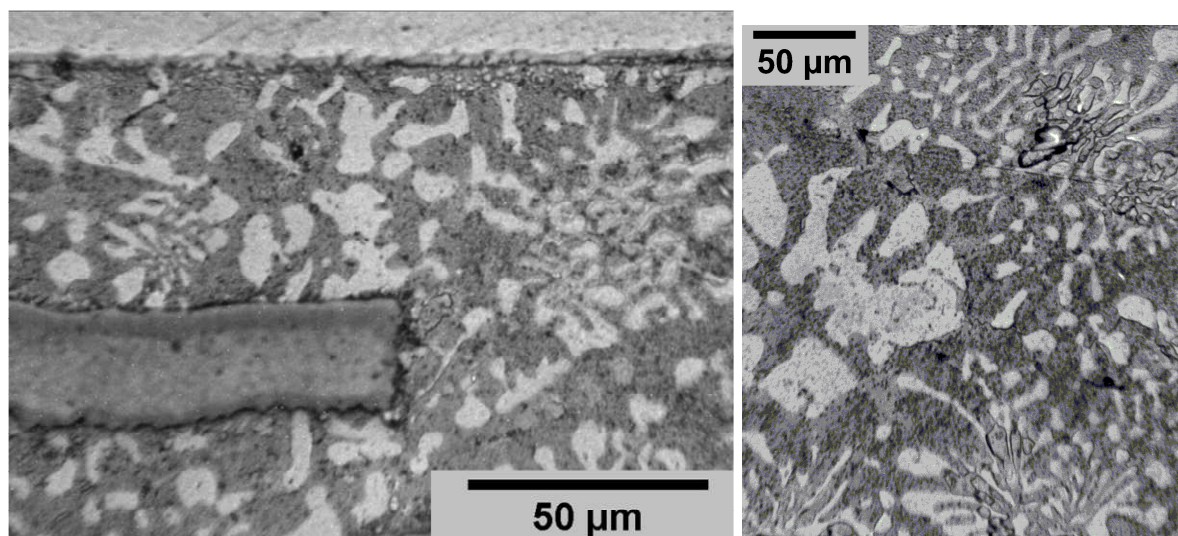


Рис. 4.13 – Мікроструктура поперечного перерізу з'єднання, отриманого з використанням РБФ Ni/Al товщиною 32 мкм, плакованої з обох сторін прошарком вісмуту (8 мкм і 7 мкм відповідно). Під дією тиску  $0.1 \text{ кг/см}^2$  в РБФ виникають тріщини, що заповнюються припоєм. Структура утвореного припою відповідає евтектичній

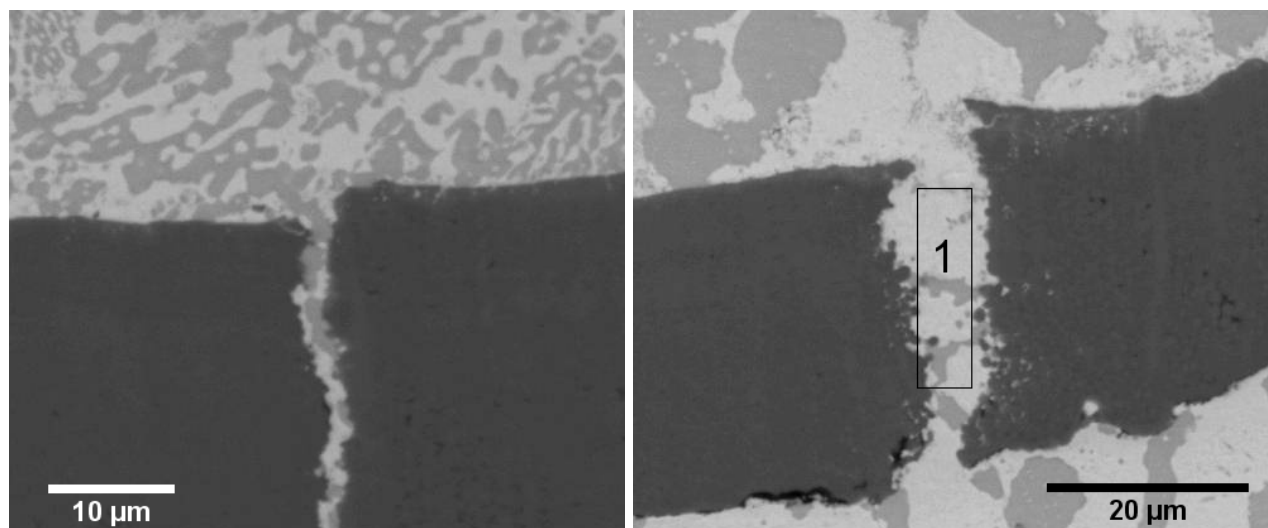


Рис. 4.14 – Мікроструктура поперечного перерізу з'єднання, отриманого з використанням РБФ Ni/Al товщиною 32 мкм, плакованої з обох сторін прошарком вісмуту (11 мкм і 3 мкм відповідно). Під дією тиску  $1 \text{ кг/см}^2$  в РБФ виникають тріщини, що заповнюються низькотемпературним евтектичним припоєм BiSnPb.

Цифрою позначено місце аналізу хімічного складу припою (табл. 4.7)

Таблиця 4.7

Хімічний склад припою, що протікає в тріщини, утворені в РБФ Ni/Al, плакованій з обох сторін прошарком вісмуту

	Хімічний склад, ваг. %				
Місце аналізу	Ni	Cu	Sn	Pb	Bi
1	2.97	1.03	18.51	25.96	51.54

Таким чином, було підтверджено, що відповідний вибір структурних параметрів РБФ, складу і товщини припою SnPb дозволяє утворити низькотемпературний евтектичний припій BiSnPb, що забезпечить можливість отримання з'єднання термочутливих компонентів або матеріалів з різними коефіцієнтами термічного розширення без термічного пошкодження.

## 4.2. Оцінка електропровідності паяних з'єднань

Одним з основних критеріїв оцінки якості з'єднань, отриманих з використанням РБФ, є збереження характеристик електропровідності та тепловідведення на рівні з традиційним методом паяння, або ж їх поліпшення. Це можливо перевірити шляхом кількісної оцінки теплової дії електричного струму [30]:

(1)

де  $dQ$  – кількість теплоти, що виділяється протягом часу  $dt$ ,  $I$  – сила струму  $R$  – опір.

Одним зі способів опосередкованого визначення теплової дії електричного струму на з'єднання, отримані з використанням РБФ, є дослідження температурного розподілу в зоні з'єднання при нагріванні в процесі роботи. Ефективність тепловідводу в зоні паяння може залежати від параметрів та режимів отримання РБФ. Це пропонується оцінювати за допомогою аналізу термограм, отриманих в еквівалентних умовах нагріву, тобто при пропускання струму, який забезпечує нагрівання до температур, близьких до реальних робочих.

Для дослідження температурного розподілу в зоні з'єднання було в якості модельних зразків взято 5 зразків паяних з'єднань текстолітових плат, фольгованих міддю. Чотири з них було отримано методом реакційного паяння з використанням РБФ різної композиції. Для порівняння якості з'єднань, отриманих з використанням РБФ із традиційною методикою паяння, було виготовлено тестовий п'ятий зразок за методикою традиційного паяння. Характеристики досліджуваних паяних з'єднань наведені в табл. 4.8. Зразки паяних з'єднань з провідниками були закріплені на теплоізоляційній підкладці з пінопласту. Схема розташування зразків, послідовно з'єднаних в електричний ланцюг, показана на рис. 4.15.

Тепловий розподіл в полі зору досліджували за допомогою тепловізора ThermoCAM E300 Flir System з 35 мм об'єктивом. Температурна роздільна здатність

тепловізора становить 0,10 °С, робочий температурний інтервал – від –20 °С до +500°С.

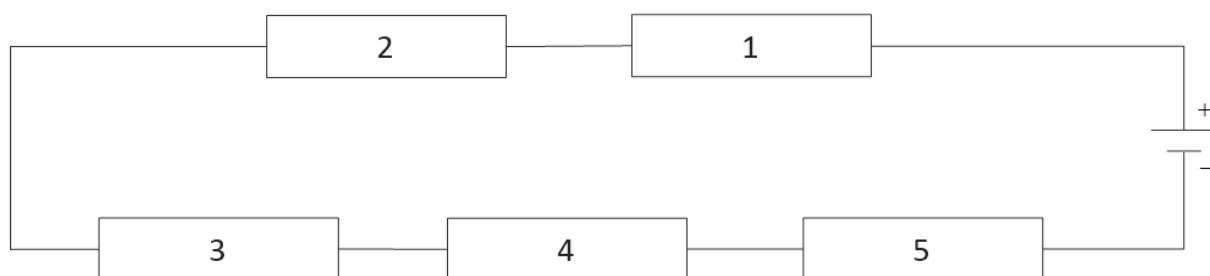


Рис. 4.15 – Схема розташування послідовно з'єднаних в електричний ланцюг зразків паяних з'єднань для дослідження температурного розподілу в зоні з'єднання

Таблиця 4.8

#### Характеристики досліджуваних паяних з'єднань

№ зразка	РБФ						Тиск, кПа	Початкова температура, °С
	№ РБФ	Склад, ваг. %		Товщина, мкм				
		Al	Ni	Sn	NiAl	Sn		
1	AN-167	27.7	72.3	11	37	10	100	100
2	AN-167	27.7	72.3	11	37	10	100	100
3	NR-330	35.04	64.96	—	60	—	1000	23
4	Без РБФ (традиційне паяння)						2000	23
5	AN-166	36.1	63.9	7	34	3	50	23

Дослідження поступового нагріву зразків при пропусканні струму 3 А проводилось через рівні проміжки часу тривалістю 30 с до остаточної стабілізації температури. Стабілізація температури зразків стабільно спостерігалась через 10 хвилин нагріву струмом 3 А. На рис. 4.16 зображено температурний розподіл відповідно через 30 с після ввімкнення струму в ланцюгу та через 10 хв, що є часом стабілізації температури [30].

На рис. 4.17 за тих самих умов зйомки прямокутниками над областю паяння позначені ділянки, для яких зазначені середні температури [30]. Відмінність

температури області паяння на  $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  для зразка НП-40 може бути зумовлена особливістю складу і структури фольги.

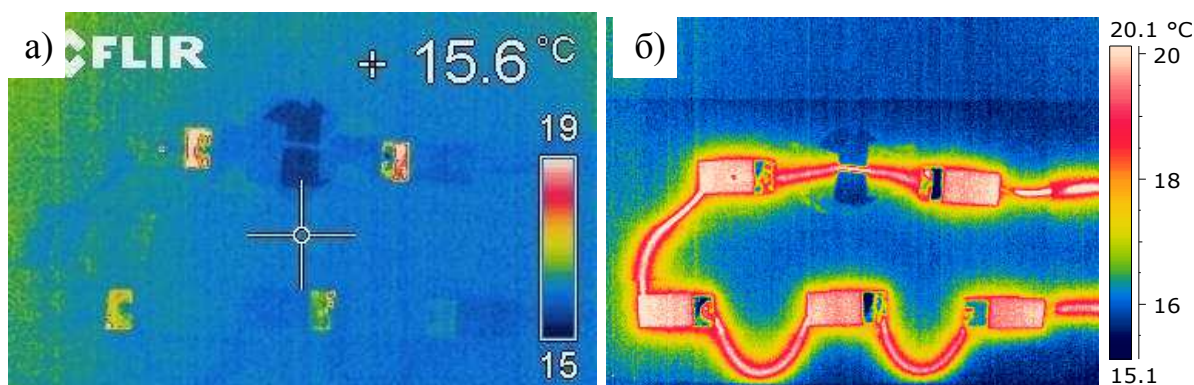


Рис. 4.16 – Інфрачервоне зображення температурного розподілу: а) через 30 с; б) через 10 хв від початку нагріву послідовного ланцюга зразків струмом 3 А [30]

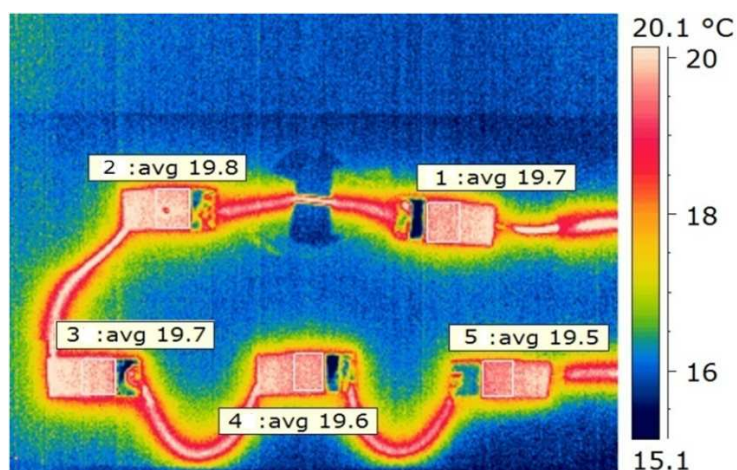


Рис. 4.17 – Ділянки над областю паяння з визначеними середніми температурами [30]

Для цього ж поля розподілу температур на рис. 4.18 побудовані лінії термопрофілей [30]. Перепад температур текстолітової поверхні зразків вздовж виділених напрямків досягає  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Аналіз теплової картини при зйомці з торця зразків виявив різницю температур шарів зразка з'єднання (рис. 4.18 – б).

Як показали результати досліджень, ефект реакційного паяння на електропровідність паяного з'єднання мінімальний. З отриманих термограм можна зробити висновок, що, ймовірно, тепла дисипація для з'єднань, отриманих з використанням РБФ різних композицій, знаходиться на рівні традиційного методу



паяння, що є задовільним результатом. Тип РБФ (з або без олов'яного покриття) не впливає на електропровідність. Умови отримання з'єднань методом реакційного паяння (такі як зміна тиску або збільшення початкової температури) також не впливають на електропровідність паяних з'єднань.

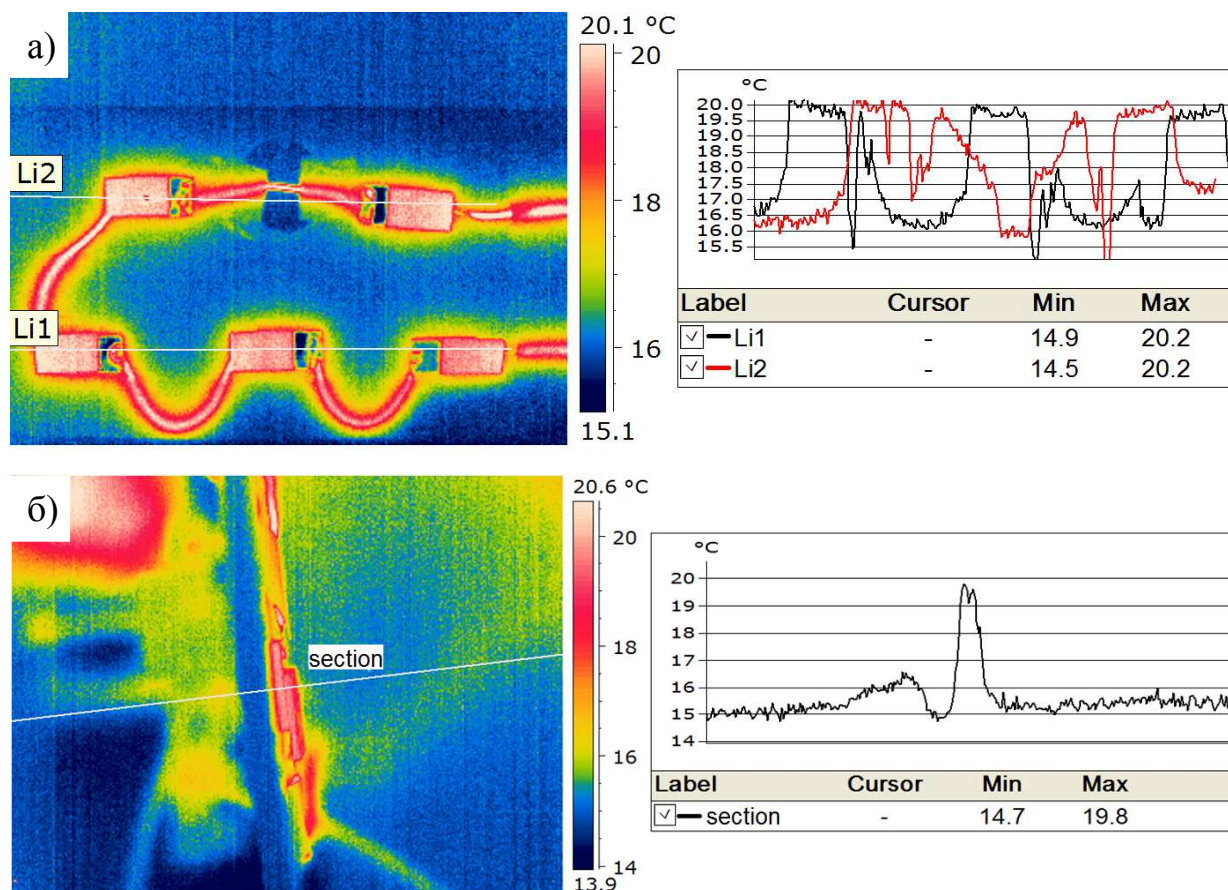


Рис. 4.18 – Температурний розподіл з лініями термопрофілю: а) вид зверху; б) знятий з торця зразка. Лінії позначають напрями термопрофілю [30]

#### Висновки до розділу 4

В загальному, структурні характеристики з'єднань, отриманих з використанням РБФ Ni/Al, відповідають методології реакційного паяння. В результаті прикладеного тиску в РБФ утворюються тріщини, що заповнюються припоєм. Кількість тріщин та інтенсивність фрагментування ІМС залежать від тиску, прикладеного до системи в процесі реакційного паяння.

Плакування РБФ прошарком інертного матеріалу забезпечує ідеальну адгезію між реакційним матеріалом NiAl та інертним матеріалом за рахунок максимальної рівності поверхні контакту, з відсутністю будь-яких дефектів, та рівномірного нанесення інертного матеріалу по всій поверхні РБФ.

Відповідний вибір інертного матеріалу та його товщини у відповідності зі складом і товщиною припою, нанесеного на компоненти, дозволяє утворити низькотемпературний евтектичний припій, що забезпечить можливість отримання з'єднання термочутливих компонентів або матеріалів з різними коефіцієнтами термічного розширення без термічного пошкодження.

З отриманих термограм можна зробити висновок, що, ймовірно, електропровідні характеристики з'єднань, отриманих з використанням РБФ, порівняні з отриманими традиційним методом паяння. Тип РБФ (з або без олов'яного покриття) та умови отримання з'єднань в цілому не впливає на електропровідність.

## ВИСНОВКИ

1. Створено модель поширення реакції СВС у РБФ, плакованій інертним матеріалом, за відсутності контакту з теплопровідними пластинами. В моделі враховується, що кількість теплоти, отриманої в результаті екзотермічної реакції, зменшується внаслідок втрат тепла на нагрів, можливе плавлення та, в окремих випадках, випаровування плакованого прошарку. Відповідно до цього визначені температура та швидкість поширення фронту реакції СВС.

2. Показано, що температура та швидкість руху фронту у випадку плакування фольги інертним матеріалом залежить не тільки від реакційних характеристик фольги, але й від товщини плакованого матеріалу та його термодинамічних параметрів. За тонких прошарків інертного матеріалу може відбуватися його випаровування. Зі збільшенням товщини плакованого прошарку відбуваються втрати тепла на його нагрів та плавлення. Як температура, так і швидкість фронту реакції СВС зменшуються зі збільшенням товщини плакованого прошарку.

3. Методами мікроструктурних досліджень показано, що плакування РБФ поліпшує структурні характеристики з'єднань. По-перше, за рахунок максимальної рівності поверхні контакту, з відсутністю будь-яких дефектів, та рівномірного нанесення інертного матеріалу по всій поверхні РБФ досягається ідеальна адгезія між реакційним матеріалом NiAl та плакованим матеріалом. По-друге, відповідний вибір інертного матеріалу та його товщини у відповідності зі складом і товщиною припою, нанесеного на компоненти, дозволяє утворити низькотемпературний евтектичний припій, що забезпечить повне змішування інертного матеріалу з припоєм, попередньо нанесеним на компоненти.

4. Методами інфрачервоної теплографії показано, що електропровідні характеристики з'єднань, отриманих з використанням РБФ, є порівняними з отриманими традиційним методом паяння. Тип РБФ (з або без покриття інертним прошарком) та умови отримання з'єднань в цілому не впливають на електропровідність.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Ho C. E., Yang S. C. and C. R. Kao. Interfacial reaction issues for lead-free electronic solders. *Lead-Free Electronic Solders. A Special Issue of the Journal of Materials Science: Materials in Electronics* / edited by K.N. Subramanian. – New York : Springer Science+Business Media LLC, 2007 – P. 155–174.
- 2 Plumbridge W.J., Matela R.J., Westwater A. Structural Integrity and Reliability in Electronics. Enhancing Performance in a Lead-Free Environment. – Dordrecht : Springer Science+Business Media, 2004. – 336 p.
- 3 Медведев А. Сборка и монтаж электронных устройств / Аркадий Медведев. – Москва : Техносфера, 2007. – 256 с.
- 4 Weihs T.P., Reiss M., Knio O. et al. Methods of making and using freestanding reactive multilayer foils. – 2006. – US Patent 6,991,856.
- 5 Рогачев А. С. Волны экзотермических реакций в многослойных нанопленках // Усп. хим. – 2008. – Вып. 77, № 1 . – С. 22–38
- 6 Swiston Jr. A.J., Hufnagel T.C., Weihs T.P. Joining bulk metallic glass using reactive multilayer foils // Scripta Mater. – 2003. – Vol. 48, no. 12. – P. 1575–1580.
- 7 Armstrong R. Models for gasless combustion in layered materials and random media // Combust. Sci. Technol. – 1990. – Vol. 71. – P. 155.
- 8 Mann A.B., Gavens A.J., Reiss M.E., Van Heerden D., Bao G., and Weihs T.P. Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 82. – P. 1178.
- 9 Запорожец Т.В., Гусак А.М., Устинов А.И. Моделирование стационарного режима реакции СВС в нанослойных материалах (Феноменологическая модель). 1. Одностадийная реакция // Современная электрометаллургия. – 2010. – № 1. – С. 40–46.
- 10 Zaporozhets T.V., Gusak A.M., Ustinov A.I., Conditions of propagation of the SHS reaction front in nanolayered foils in contact with heat-conducting material // The Paton Welding J. – 2011. – No. 8. – P. 37-41.

- 11 Jayaraman S., Mann A.B., Reiss M.E., Weihs T.P., Knio O.M. Numerical study of the effect of heat losses on self-propagating reactions in multilayer foils // *Combust. Flame.* – 2001. – Vol. 124. – P. 178.
- 12 Amini-Manesh N., Basu S., Kumar R. Modeling of a reacting nanofilm on a composite substrate // *Energy.* – 2011. – Vol. 36. – P. 1688.
- 13 Кравчук М. В., Устинов А. И. Влияние термодинамических и структурных параметров многослойных фольг на характеристики процесса СВС // *Автоматическая сварка.* – 2015. – № 8. – С. 10-15.
- 14 A. J. Gavens, D. Van Heerden, A. B. Mann, M. E. Reiss, and T. P. Weihs, Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils, *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87. – P. 1255.
- 15 Duckham A. et al. Reactive nanostructured foil used as a heat source for joining titanium // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 96, no. 4. – P. 2336–2342.
- 16 Simões S., Viana F., Vieira M. F. Reactive commercial Ni/Al nanolayers for joining lightweight alloys // *J. Mater. Eng. Perform.* – 2014. – Vol. 23, no. 5. – P. 1536–1543.
- 17 Wang J. et al. Joining of stainless-steel specimens with nanostructured Al/Ni foils // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 95, no. 1. – P. 248–256.
- 18 Trenkle J.C., Weihs T.P., Hufnagel T.C. Fracture toughness of bulk metallic glass welds made using nanostructured reactive multilayer foils // *Scripta Mater.* – 2008. – Vol. 58, no. 4. – P. 315–318.
- 19 Qiu X., Wang J. Bonding silicon wafers with reactive multilayer foils // *Sens. Actuators, A.* – 2008. – Vol. 141, no. 2. – P. 476–481.
- 20 Qiu X. et al. Reactive multilayer foils for MEMS wafer level packaging // *Proc. 59th Electronic Components and Technology Conference.* – San Diego (USA) : IEEE, 2009. – P. 1311–1316.
- 21 Qiu X. et al. Localized Parylene-C bonding with reactive multilayer foils // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 42, no. 18. – 185411 (6 pp).
- 22 Zakusylo T., Melnichenko T., Ustinov A., Lendiel I., Kuzmenko D. Joining of thermoplastics using Ni/Al reactive multilayer foil// *Proc. 9th International Conference of*

Young Scientists on Welding and Related Technologies.– Kyiv (Ukraine) : Publication of WRTYS, 2017. – P. 131–136.

23 Grieseler R. et al. Bonding of low temperature cofired ceramics to copper and to ceramic blocks by reactive aluminum/nickel multilayers // *Phys. Status Solidi A*. – 2012. – Vol. 209, no. 3. – P. 512–518.

24 Boettge B. et al. Fabrication and characterization of reactive nanoscale multilayer systems for low temperature bonding in microsystem technology // *J. Micromech. Microeng.* – 2010. – Vol. 20, no. 6. – P. 1–8.

25 J. Fan, T. Shi, X. Tao, T. Zhou, J. Li, Z. Tang, G. Liao, X. Yu, The Cu-Cu self-propagating reaction joining with different thickness of tin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.265.

26 Zhang J. et al. Al/Ni multilayer used as a local heat source for mounting microelectronic components // *Proc. International Conf. on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging*. – Beijing (China) : IEEE, 2009. – P. 838–842.

27 Simões S. et al. NiAl Multilayers Produced by Accumulative Roll Bonding and Sputtering // *Journal of Materials Engineering and Performance* – 2016. – Vol. 25, no. 10. – P. 4394–4401.

28 Ищенко А.Я. и др. Диффузионная сварка микродисперсного композита АМг5+27 %  $Al_2O_3$  с применением нанослойной фольги Ni/Al // *Автомат. сварка*. – 2007. – № 7. – С. 5–9.

29 Определение характеристик микроструктуры поликристаллических материалов методами оптической микроскопии : лабораторный практикум для студентов спец. «Физика металлов и сплавов» / Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского ; состав.: Т. А. Грачева, Т. А. Кузьмичева, А. В. Писклов. – Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2010. – 19 с.

30 Lendiel I., Ustinov A. et al. Structure and properties of soldered joints obtained by the SHS reaction initiated in a NiAl multilayer foil // *Proc. 9th International Conference of Young Scientists on Welding and Related Technologies*. – Kyiv (Ukraine) : Publication of WRTYS, 2017. – P. 299–304.

31 Zequn Mei Z., Holder H., and Vander Plas H. Low-temperature solders // Hewlett-Packard Journal – 1996. – Vol. 47, no. 4. P. 91–98.

32 Ruben S. Handbook of the elements. – Illinois : Open Court Pub. Co., 1985. – 110 p.