

Раздел I. Электроника

УДК 53.082.79

**И.Л. Федичкин, Е.О. Попов, Р.В. Тюкальцев, П.А. Романов, С.В. Филиппов,
А.Г. Колосько**

НОВЫЙ ПОДХОД К МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Предложена реализация нового методологического подхода проверки на надёжность процесса отбраковки продукции микроселектронной промышленности с использованием модернизированного масс-спектрометрического комплекса МКМ-1. Описаны внутреннее устройство и принцип работы комплекса. Ряд принципиально новых технических решений существенно расширил возможности проводимых на нём исследований. Разработан новый источник ионов с управляемой энергией ионизации (от 10 до 150 эВ), который облегчает идентификацию летучих продуктов в измерительной камере путём подавления осколочных пиков в масс-спектре. Показано, что использование такого источника в сочетании с двухкамерной конструкцией системы увеличивает точность производимых измерений по сравнению с обычными точечными замерами. Создана автоматизированная система точечного вскрытия корпусов, которая позволяет исследовать электронные микросхемы с различным объёмом подкорпусного пространства. Встроена управляемая система подогрева микросхем, предназначенная для определения зависимости влагосодержания и концентраций активных радикалов от температуры внутри корпусов изделий в широком диапазоне температур: от 20 °С до 800 °С. С помощью модернизированного комплекса МКМ-1 были проведены измерения, направленные на решение ряда важных прикладных задач: проанализированы изделия ряда предприятий микроселектронной и космической промышленности, изготовленные при различных технологических процессах, проведена оценка качества исходных материалов и оптимизированы условия, необходимые для корпусирования микросхем. В частности, был определен состав газов и паров в подкорпусном пространстве нескольких типов микросхем, произведенных ЗАО «Светлана-Полупроводники». Выявлено, что корпусирование микросхем без термообработки и вакуумной сушки приводит к повышенному содержанию влаги в пустых корпусах. Также были проведены исследования газовой выделения с образцов клея ТПК-2, разработанного в ФКА ОАО «Композит», при температурах 150 °С и 270 °С. Получены данные сравнения свойств отечественного клея ТПК-2 и нескольких клеев, произведенных иностранными производителями. Для ОАО «Корпорация «Комета» определены и идентифицированы высокомолекулярные вещества, составляющие основу загрязнений поверхностей электронно-оптических приборов.

Масс-спектрометр; измерение содержания паров воды; космические технологии; подкорпусное пространство микросхемы.

I.L. Fedichkin, E.O. Popov, R.V. Tukaltsev, P.A. Romanov, S.V. Filippov, A.G. Kolosko

A NEW APPROACH TO THE MASS SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF THE QUALITY OF MATERIALS USED IN MICROELECTRONICS

In the recent work, the realization of the new method using upgraded mass spectrometric complex MKM-1 designed for testing the reliability of the rejection process of products of microelectronics industry was proposed. The internal structure and operation of the complex are described. A number of innovative technical solutions has significantly expanded capabilities conducted on it researches. A new ion source with controlled energy of ionization (10 to 150 eV),

which facilitates the identification of volatiles products in the measuring chamber by suppressing fragmentation peaks in the mass spectrum was developed. It is proved that the use of such a source in conjunction with a dual-chamber design of the system increases the accuracy of measurements compared to conventional spot measurement. The automatic system for opening the IC protective package allowing research of IC with different package space volume was created. The system with controlled heating of IC to determine the moisture content and concentration of active radicals dependence from the temperature inside the products in a wide range: from 20 °C to 800 °C was integrated in MKM-1. Using the modernized complex MKM-1 measurements were made to address a number of important applications: the products of a number of companies in microelectronics and aerospace industries, made with different processes, were analyzed, assess the quality of raw materials and optimized the conditions necessary for the encapsulation of chips was carried out. In particular, it was determined the composition of gases and vapors in under package space of a few types of chips produced by "Svetlana - Semiconductors" company. It was revealed that the chip array packages without heat treatment and vacuum drying results in an increased moisture content in the empty packages. Also, outgassing studies with the adhesive sample TPK - 2, developed by the Ltd "Composite" have been conducted at temperatures of 150 °C and 270 °C. The data comparing the properties of domestic adhesive TPK - 2 and several adhesives, produced by foreign manufacturers. For Ltd "Corporation Cometa" high-molecular substances, form the basis of contamination of surfaces electro-optical devices were defined and were identified.

Mass spectrometer; measurements of the water vapor content; space technologies; package space of ICs.

Введение. На сегодняшний день создание надёжной космической аппаратуры является актуальной проблемой для мировой космической промышленности. Проблема надёжности аппаратуры решается путём повышения качества составляющих её электронных компонентов. Экстремальные условия космической среды: глубокий вакуум, радиация, значительные перепады температур, механические нагрузки и химически активная среда, - могут оказывать деструктивное влияние на функционирование электронных компонентов и существенно сокращать жизненный цикл космических аппаратов [1, 2]. Одним из факторов определяющих жизненный цикл электронной компонентной базы является наличие влаги в подкорпусном пространстве интегральных схем и модульных изделий, а также присутствие микропримесей в конструкционных элементах [3, 4].

Первые работы по тестированию продукции электронной промышленности на содержание подкорпусной влаги появились уже в 60-х гг. прошлого века [5]. Наличие воды в устройствах нежелательно, потому что она обеспечивает перенос имеющихся загрязнений, которые могут вызывать коррозию и сбои в работе микросхем. Многочисленные упоминания о таких механизмах коррозии и сбоях приведены в работах [6–11].

В обзоре [12] описываются механизмы коррозии и экспериментальные способы выявления её причин. Примеси, вызывающие коррозию, воздействуют посредством отрицательных и/или положительных ионов, использующих воду в качестве носителя. Процесс коррозии усиливается и наличием электрического тока в цепи работающей микросхемы. Наиболее распространенными загрязнениями являются остатки кислот или щелочей, используемых в технологии изготовления продукции.

Однако коррозия может происходить и без водного носителя при наличии химически активного радикала OH^\cdot , или отрицательных ионов Cl^- , F^- , I^- , диссоциирующих из галогенизированных органических растворителей, которые часто применяются при обработке поверхностей в процессе подготовки корпусов и кристаллов. Например, в [13] наблюдались значительные колебания концентрации фтора в примесях алюминия, вызванные различиями в процессе плазменной обработки.

В работе [14] проводились исследования состава парогазовой фазы, находящейся под корпусами различных интегральных схем, выявили присутствие в ней гидроксильной группы OH , содержание которой в различных образцах микросхем было от 0,1 % до 0,35 % независимо от количества присутствующих молекул H_2O .

Было показано, что источником гидроксильной группы являются различные клеевые и полимерные структуры, используемые при фиксации кристалла, корпусировании и т.п.

Применение масс-спектрометрии позволяет проводить достоверный анализ состава газовой среды и определять количество микропримесей [15, 16]. Важным преимуществом этого метода является то, что образующиеся в результате электронной ионизации молекулярные ионы (а также ионы их осколков), формируют воспроизводимый масс-спектр соединения, который может быть использован в качестве его уникального идентификатора.

Процесс ионизации характеризуется т.н. энергией ионизации – минимальной энергией, необходимой для отрыва электрона. Энергия ионизации большинства органических молекул находится в пределах 7–12 эВ. Если энергия ионизирующих электронов больше энергии ионизации молекулы, происходит удаление собственного электрона молекулы, и образуется молекулярный ион. Обычно в масс-спектрометрах значение ионизирующей энергии задаётся в диапазоне 70–150 эВ, в котором вероятность ионизации наиболее высока и небольшие флуктуации энергии электронов не сказываются на количественной картине масс-спектра. Однако, часто возникают ситуации, когда определить вклад того или иного компонента исследуемого вещества в его полный масс-спектр довольно трудно. В этом случае идентификация компонента возможна путём использования достаточно низких энергий ионизации [17], при которых количество осколочных пиков значительно сокращается. Тем же методом можно идентифицировать ионы молекул, пики которых в масс-спектре накладываются на пики осколков других молекул.

До настоящего времени базовым прибором, используемым в космическом агентстве NASA для анализа подкорпусной влаги, был квадрупольный масс-спектрометр фирмы ORS. Несколько лет назад фирма заявила о новой разработке – создании прибора высокого разрешения «HR-IVA™ high resolution Time-of-Flight mass spectrometer» на базе времяпролётного масс-спектрометра, предназначенного для анализа не только подкорпусной влаги, но и газовых примесей в микрообъёмах (www.ors-labs.com). По основным характеристикам этот прибор является аналогом отечественного "масс-спектрометра для газового анализа", разработанного в ФТИ АН СССР им. А.Ф. Иоффе и запатентованного лабораторией масс-спектрометрии ещё в 1991 г. [18].

На основании разработанного в 1991 г. комплекса в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН был создан и сертифицирован новый масс-спектрометрический прибор МКМ-1 [19], превосходящий по ряду технических параметров свои зарубежные аналоги.

Возможности комплекса МКМ-1. В комплексе МКМ-1 используется времяпролётный масс-спектрометр отражательного типа, разработанный с учётом специфики требований ОСТ 11 073.013-2008 и ГОСТ РВ 5962-004.2-2012 по анализу паров воды и микроконцентраций активных примесей, находящихся в подкорпусном пространстве микросхем.

На рис. 1 представлена блок-схема работы комплекса МКМ-1. Основопологающим принципом работы прибора является то, что подготовка, дегазация поверхности, вскрытие образца и выпуск из него анализируемого газа происходит при масс-спектрометрическом контроле газовой фазы. Это позволяет перед вскрытием корпуса проконтролировать минимизацию паров воды и газовых примесей, идущих с поверхности микросхемы и являющихся нежелательным фоном при проведении прецизионных измерений. Схема, реализованная в МКМ-1, позволяет наблюдать за процессом десорбции влаги и примесей с поверхности образца перед вскрытием, что существенно уменьшает фоновый уровень масс-спектра.

Процесс проведения измерений является двухстадийным: испытуемая микросхема помещается в шлюзовую камеру, и после откачки до высокого вакуума перемещается в камеру вскрытия, в которой находится ионный источник масс-спектрометра.

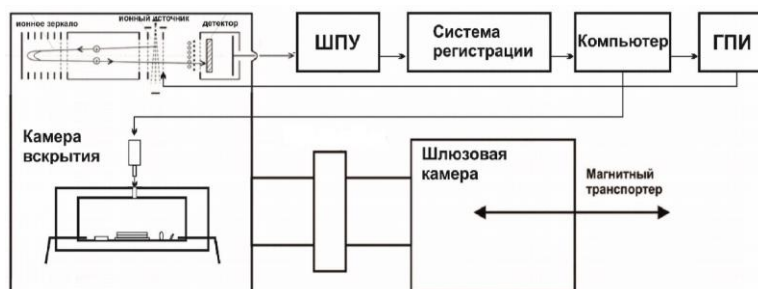


Рис. 1. Блок-схема измерительного комплекса МКМ-1: камера вскрытия и шлюзовая камера с высоковакуумной откачкой

Скорость замены образцов увеличивается также и за счёт полной автоматизации процесса измерения от загрузки корпуса до выдачи протокола замера. Это повысило производительность работы приборного комплекса в 2 раза, а именно проведение анализов до 16 образцов за смену.

Программное обеспечение МКМ-1 предоставляет полное управление источниками питания масс-спектрометрической установки, а её графический интерфейс позволяет наблюдать в режиме реального времени как мгновенные спектры, так и кинетику выбранных масс по заданным временным стробам. Интерфейс управляющей комплексом программы позволяет строить временные и температурные зависимости относительных концентраций паров воды и других газовых компонент.

В мировой практике в таких известных приборах, как EDA-407 (Германия), G-707 (Бельгия) и отечественных, базирующихся на масс-спектрометрах МИ1201 (СССР), при вскрытии корпуса происходит выход изучаемых летучих веществ из подкорпусного объёма в объём откачанной камеры вскрытия и возникает зависимость калибровочных коэффициентов масс-спектрометра от величины подкорпусного объёма, что усложняет процесс замера и влияет на его точность.

Поскольку внутренние объёмы измеряемых корпусов различны (могут различаться более чем в 20 раз), то для компенсации этих различий применяется метод частичной откачки полезного объёма газа из камеры вскрытия. Негативной стороной этого процесса является то, что при этом во-первых происходит смещение термодинамического равновесия между адсорбированными на внутренних поверхностях камеры вскрытия монослоями воды и молекулами воды, находящимися в вакууме, тем самым изменяется значение коэффициента относительной чувствительности H_2O/N_2 , а во-вторых уменьшает величину полезного сигнала, т.е. уменьшает соотношение сигнал/шум, что приводит к увеличению погрешности.

В физическую основу обоих приборов HR-IVATM и МКМ-1 положены одинаковые принципы проведения замеров подкорпусной влаги и газовых примесей, а именно измерение состава парогазовой фазы, проходящей через микрощель, которую образует прокалывающая игла в верхней крышке корпуса.

Одной из ключевых особенностей комплекса МКМ-1 является применение автоматизированного устройства пошагового микровскрытия. По достижении необходимого уровня фона прокалывающее устройство создаёт микротечь в корпусе микросхемы. Парогазовая смесь через регулируемое отверстие попадает в область ионизации масс-спектрометра заранее рассчитанным потоком, который задается величиной образовавшегося отверстия и скоростью откачки вакуумного насоса. После переходного процесса скорость роста концентраций становится постоянной, что указывает на то, что вода и газовые примеси более не сорбируются на стенках вакуумной камеры. Это признак достоверности произведённого замера.

С использованием автоматизированного устройства пошагового микровскрытия возможно проведение комплексных исследований по определению зависимости концентрации активных веществ и радикалов от температуры внутри полости корпуса изделия.

Калибровка в обоих приборах также осуществляется схожим образом: используются капсулы, при вскрытии которых поток смеси по величине выдерживается таким же, как и при измерениях.

Фирма ORS использует оборудование для идентификации неизвестных органических соединений по методу MEL-1080: «Идентификация неизвестных летучих и полунлетучих органических соединений». Однако эти соединения не могут быть окончательно определены из-за их сложности и большого количества осколочных пиков в масс-спектрах. В модернизированном МКМ-1 для решения этой задачи применяется новый ионизационный источник с электронно-управляемым блоком питания, позволяющий в пределах одного измерительного цикла осуществлять ионизацию с различными энергиями в диапазоне 10–150 эВ. Благодаря этому стало возможным определение как первичного состава высокомолекулярного соединения с низкой энергией диссоциации, так и детектирование ионов, экранированных осколочными пиками исследуемых соединений.

На рис. 2 показаны два масс-спектра воды, полученные при разных энергиях ионизирующих электронов. Таким образом, можно регистрировать радикалы OH, так как интенсивность соответствующего фонового осколочка с а.е.м. 17 уменьшена в 20 раз.

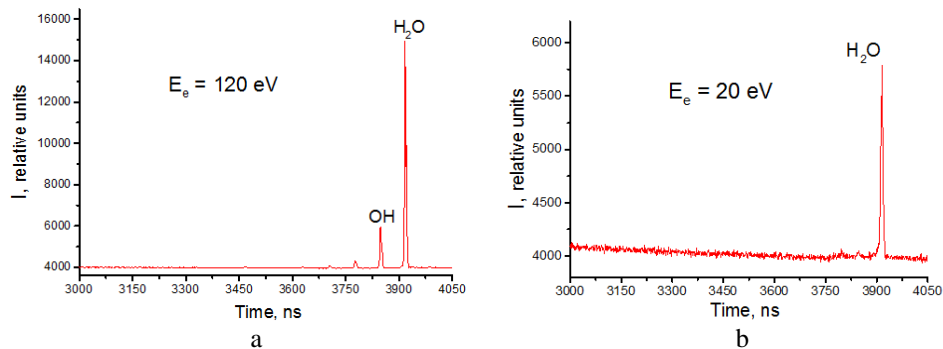


Рис. 2. Масс-спектры воды при различных энергиях ионизации:
а – 120 эВ; б – 20 эВ

На МКМ-1 реализуются интегральный метод замера концентрации OH и H₂O, который заключается в том, что через источник ионизации масс-спектрометра пропускается и суммируется весь объём газа, который содержится в подкорпусном пространстве. Точность такого количественного замера летучей компоненты на порядок выше по сравнению с обычными точечными замерами. Это особенно важно для микросхем с объёмом корпуса менее 10 мм³. Созданная аппаратура позволяет надёжно проводить замеры с высокой прецизионностью, как для замкнутых герметичных объёмов – от 0,01 мм³ до 500 см³ (испарение по Кнудсену), так и для открытых поверхностей (испарение по Ленгмюру) в трех температурных диапазонах: 20–250 °С, 250–450 °С и 450–800 °С.

Апробация комплекса МКМ-1. Разработанный комплекс используется для решения прикладных задач: определение состава газов и паров в подкорпусном пространстве электронных устройств, поиск и идентификация неизвестных веществ и соединений, находящихся в деталях устройств, термоанализ конструкционных материалов до температуры 800 °С, анализ полимерных материалов клеев, эпоксидных смол и т.п. до 400 °С. С помощью комплекса МКМ-1 были решены задачи:

1. Для ОАО «Корпорация «Комета» выполнена работа по определению и идентификации высокомолекулярных веществ. На Рис. 3 приведен пример исследования вещества, выделяющегося при нагреве электронного модуля и загрязняющего его оптические поверхности. На спектрах видно, что вещество, вызывающее загрязнение оптики блока, резко выделяется, начиная с определенной температуры. Сравнение спектра после проведения анализа с базой спектров NIST 2008 позволило установить, что загрязняющее вещество гексаметил-циклотрисилоксан $C_6H_{18}O_3Si_3$, оно относится к кремнийорганическим полимерам и входит в состав масел и паст, используемых в различных системах, приборах и механизмах.

2. Для ЗАО «Светлана-Полупроводники» выполнена работа по определению причин повышенного содержания паров воды в подкорпусном пространстве некоторых типов микросхем. В табл. 1 представлены результаты измерений состава газа в подкорпусном пространстве. Из п. 2 и 3 Таблицы видно, что корпусирование без термообработки и вакуумной сушки приводит к повышенному содержанию влаги в пустых корпусах (п.1). Пункты 4, 5, 6 и 7 указывают на то, что, в отличие от посадки кристаллов на клей, посадка на эвтектику не увеличивает содержание влаги в подкорпусном пространстве.

Помимо влаги клеи содержат в себе и другие летучие компоненты, которые, приводят к ухудшению характеристик электронных приборов. Фирмы, производящие клеи, часто не указывают состав и скорости удельного газовыделения летучих соединений, что существенно затрудняет прогнозирование срока службы устройств [20].

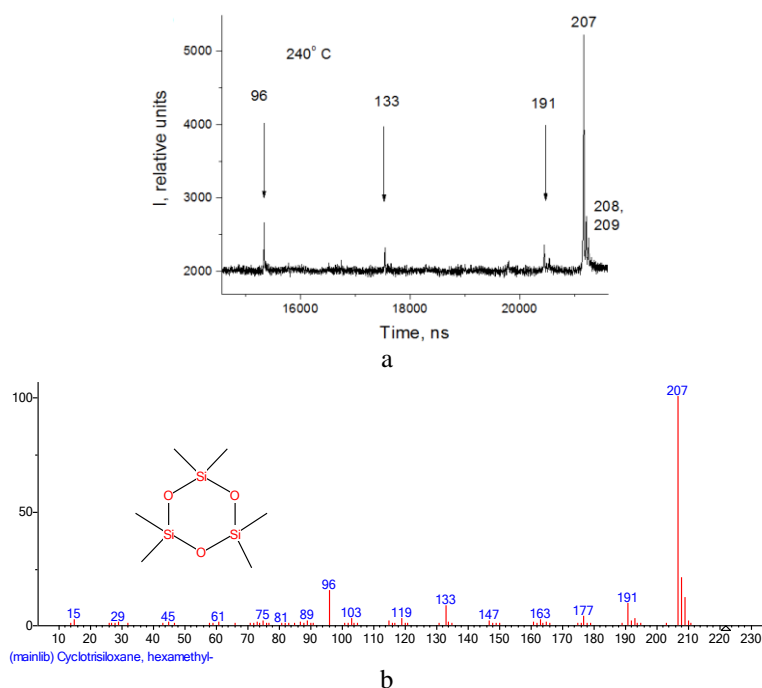


Рис. 3. Масс-спектр исследуемого вещества: а – разностный масс-спектр при температуре 240 °С; б – набор пиков гексаметил-циклотрисилоксана (по данным NIST2008)

3. На рис. 4 представлены масс-спектры, иллюстрирующие процесс газовыделения с образцов клея ТПК-2, разработанного в ФКА ОАО «Композит», при температурах 150 °С и 270 °С. С увеличением температуры содержание ионов Si и OH, а также углеводородов в исследуемом объеме растёт. При этом основной ле-

тучей примесью клея ТПК-2 является водяной пар. Его присутствие в подкорпусном пространстве микросхемы может существенно ускорить процесс коррозии. В табл. 2 представлены результаты опытов с новым отечественным клеем ТПК-2 и иностранными образцами EPO-ТЕК H74UNF и Epotecnyc E207. Выделение HF, H₂O и HCl у отечественного клея ниже. Проведенные исследования показали, что необходимо учитывать парциальные давления влаги и углеводородов, образующихся из клеевых швов при эксплуатации электронных приборов.

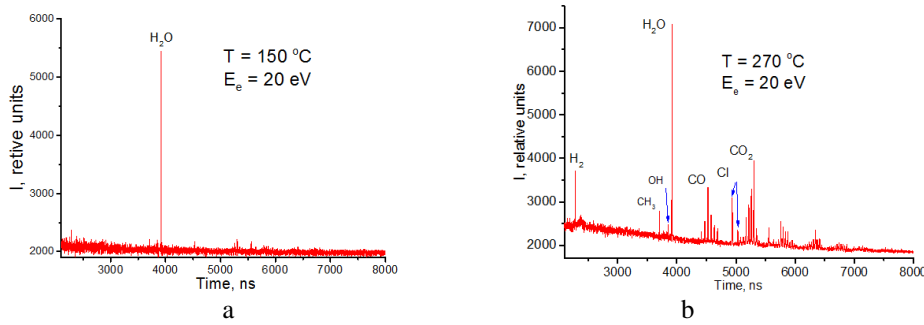


Рис. 4. Масс-спектры, соответствующие газовыделению в процессе нагрева образца клея ТПК-2: а – температура 150 °С и газовыделение при уровне вакуума 10⁹ Торр; б – температура 270 °С и газовыделение при 10⁸ Торр

Таблица 1

Результаты измерений состава газа в подкорпусном пространстве микросхем, изготовленных по технологии предприятия ЗАО «Светлана-Полупроводники»

Тип корпуса		Технология	Содержание газов, %			Объём корп., мм ³	
			№	N ₂	ОН		H ₂ O
1	402.16-18	Пустой корпус	1	99,37	0,04	0,13	48,1
			2	99,38	0,03	0,10	48,1
2	H04.16-2В	Без термообработки	1	78,01	0,07	1,56	26,23
			2	78,65	0,05	2,11	26,23
3	H04.16-2В	Без вакуумной сушки	1	99,24	0,05	0,80	26,23
			2	99,04	0,06	0,63	26,23
4	402.16-18	Эвтектика, полн. цикл	1	99,81	0,13	0,12	48,1
			2	99,47	0,11	0,07	48,1
5	401-14-5М	Эвтектика, полн. цикл	1	99,70	0,07	0,08	23,03
			2	99,01	0,08	0,07	23,03
6	401-14-5М	Клей, полн. цикл	1	99,41	0,06	0,43	23,03
			2	99,65	0,07	0,15	23,03
7	402.16-18	Клей, полн. цикл	1	99,55	0,09	0,35	48,1
			2	99,01	0,08	0,84	48,1

Таблица 2

Удельная скорость выделения летучих компонент (Па·м/с) при температуре 150 °С

Летучая примесь	Клей		
	EPO-ТЕК H74UNF	Epotecnyc E207	ТПК-2
HF	1.8·10 ⁻⁷	1.3·10 ⁻⁸	–
HCl	–	2·10 ⁻⁷	9.1·10 ⁻⁹
H ₂ O	1·10 ⁻⁴	8.2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶

Заключение. Разработан комплекс МКМ-1 для проведения методических и исследовательских работ по изучению десорбционных свойств материалов, применяемых в микроэлектронике. Он позволяет выявлять факторы, вызывающие снижение надёжности интегральных схем, и проводить целенаправленный отбор материалов, применяемых в микроэлектронной промышленности.

По многим параметрам комплекс превосходит иностранные аналоги.

С помощью МКМ-1 можно:

- ◆ с высокой точностью проводить измерения концентрации паров воды в подкорпусных пространствах микросхем разных объёмов.
- ◆ совершать быструю смену образцов и проводить полный масс-спектрометрический анализ со скоростью до 16 образцов за смену.
- ◆ минимизировать фоновые концентрации паров воды и газовых примесей, идущих с поверхности микросхемы, непосредственно перед вскрытием корпуса, что позволяет проводить прецизионные измерения.
- ◆ обеспечивать доставку газовой пробы и паров воды из подкорпусного пространства объекта непосредственно в измерительную область масс-спектрометра, что на порядок повышает точность и воспроизводимость результатов.
- ◆ проводить замеры для микросхем с внутренними объёмами от $0,01\text{мм}^3$ до 500 см^3 и с линейными размерами от 0,1 мм до 100 мм.

В качестве апробации метода были проведены исследования изделий ОАО «Корпорация «Комета», ЗАО «Светлана-Полупроводники» и ФКА ОАО «Композит», выявлены факторы, вызывающие снижение надёжности интегральных микросхем.

В представленном модернизированном масс-спектрометрическом комплексе реализован целый ряд принципиально новых технических решений и существенно расширены возможности исследований: встроена двухкамерная система вскрытия корпусов микросхем с предварительной калибровкой фона остаточных газов, разработана методика прокалывания микросхем с помощью иглы из твёрдого сплава с изменяемой скоростью движения, обеспечен программно управляемый прогрев навесок исследуемых веществ.

Научная новизна метода масс-спектрометрической идентификации и кинетики летучих продуктов заключается в использовании быстро перестраиваемого блока питания источника ионов, позволяющего строить зависимости выбранных пиков от энергии ионизации электронным ударом. Данный подход позволяет получить новые наборы масс-секторов осколочных ионов в течение нескольких секунд измерений.

В результате проведённых исследования с использованием предложенной методики были получены новые результаты. При использовании низкоэнергетичных ионизирующих электронов удалось снизить интенсивность фонового «осколка» воды с а.е.м. 17 в 20 раз.

Проведённые исследования состава парогазовой фазы, находящейся под корпусами различных интегральных схем, выявили присутствие в ней гидроксильной группы ОН, содержание которой в различных образцах микросхем было от 0,1 % до 0,35 % независимо от количества присутствующих молекул H_2O . Было показано, что источником их появления являются различные клеевые и полимерные структуры, используемые при фиксации кристалла, при корпусировании и т.п.

Путём снижения энергии ионизирующих электронов (до 15–30 эВ) было произведено устранение пиков органических веществ, мешающих обнаружению в составе парогазовой фазы изотопов хлора. В результате было проведено надёжное детектирование изотопов хлора (с 35 и 37 а.е.м.).

В работе было показано, что при малых энергиях ионизирующих электронов, близких к потенциалам ионизации исследуемых веществ, возможности масс-рефлектрона в области детектирования и идентификации многокомпонентных веществ значительно расширяются.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белоус А.И., Солодуха В.А., Шведов С.В. Космическая электроника. – М.: Техносфера. – 2015. – 696 с.
2. Орлов В.И., Федосов В.В. О принципе равнопрочной (равнонадежной) комплектации электронной компонентной базой аппаратуры космических аппаратов // Труды 13-й Российской научно-технической конференции «Сертификация ЭКБ-2014». – 2014. – № 38. – С. 3.
3. Lowry R.K., Kullberg R.C., Rossiter D.J. Harsh environments and volatiles in sealed enclosures // Surface Mount Technology Association International Technical Conference. – 2010. – P. 380-386.
4. Солодуха В.А., Турцевич А.С., Рубцевич И.И., Соловьев Я.А., Керенцев А.Ф., Довженко А.А., Самцов Е.П. Рентгеновский контроль изделий электронной техники на стадии отбраковочных испытаний // Труды XIV МНПК «Современные информационные и электронные технологии». – 2013. – Т. 2. – С. 8-11.
5. Perkins K.L., Licari J.J., Buckelew R.L. NBS/RADC workshop moisture measurement technology for hermetic semiconductor devices // Proc. ISHM Symposium. – 1978. – P. 235-236.
6. Lee S.M., Licari J.J., Valles A. Properties of plastic materials and how they relate to device failure mechanisms // Physics of Failure in Electronics. – 1966. – Vol. 4. – P. 464-492.
7. Young M.R.P., Peterman D.A. Reliability Engineering // Microelectronics and Reliability. – 1968. – Vol. 7. – P. 93-103.
8. Thomas R.W. Microcircuit Package Gas Analysis Techniques // Government Microcircuits Digest Applications Conference. – 1972. – P. 31-36.
9. Koelmans H. Metallization Corrosion in Silicon Devices by Moisture-Induced Electrolysis // Twelfth Annual Proceedings Reliability Physic. – 1974. – P. 168-171.
10. Paulson W., Kirk L.W. The Effects of Phosphorus-Doped Passivation Glass on the Corrosion of Aluminum // Twelfth Annual Proceedings Reliability Physics. – 1974. – P. 172-179.
11. Comizzoli R.B. Aluminum corrosion in the presence of phosphosilicate glass and moisture // RCA Review. – 1976. – Vol. 37. – P. 483-490.
12. Greenhouse H., Lowry R., Romenesko B. Hermeticity of Electronic Packages. William Andrew. – 2011. – 360 p.
13. Graves J.F., Gurany W. Reliability effects of fluoride contamination of aluminum bonding pads on semiconductor chips // Solid State Technology. – 1983. – Vol. 10. – P. 227-232.
14. Федичкин И.Л., Тюкальцев Р.В., Никитина Т.А. Масс-спектрометрический метод определения концентрации паров воды в подкорпусном пространстве // Труды Первой Российско-Белорусской научно-технической конференции «Элементная база отечественной конференции». – 2013. – С. 217-220.
15. Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Fedichkin I.L., Romanov P.A. Mass-spectrum investigation of the phenomena accompanying field electron emission // Journal of Vacuum Science & Technology. – 2015. – В 33. – P. 03C109-1-03C109-15.
16. Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Romanov P.A., Fedichkin I.L. Comparison of the data about thin IVC structure of multi-tip field emitters using a high voltage scanning method in different power supply mode and the data of the mass spectrometer analysis // IEEE 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference. – 2015. – P. 18-19.
17. Каратаев В.И., Аруев Н.Н. Ионный источник с магнитным полем для времяпролетного масс-спектрометра // ПЖТФ. – 2011. – № 12 (37). – С. 67-72.
18. Масс-спектрометр для газового анализа. Патент SU 1690023 ФТИ им. А.Ф. Иоффе / Иванов М.А., Мамырин Б.А., Федичкин И.Л. 07.11.1991. – Бюл. № 41. – 6 с.
19. Свидетельство об утверждении типа средств измерений RU.C.31.001.A № 50950. Анализаторы влажности МКМ-1. – 2013. – № 554. – 5 с.
20. Матвеев В.А., Басараб М.А., Крейсберг В.А., Лунин Б.С., Захарян Р.А. Обеспечение вакуума в приборах с внутренними клеевыми соединениями // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2014. – № 4. – С. 113-122.

REFERENCES

1. *Belous A.I., Solodukha V.A., Shvedov S.V.* Kosmicheskaya elektronika [Space electronics]. Moscow Tekhnosfera, 2015, 696 p.
2. *Orlov V.I., Fedosov V.V.* O printsipe ravnoprochnoy (ravnonadezhnoy) komplektatsii elektronnoy komponentnoy bazy apparatury kosmicheskikh apparatov [The principle of equi-strength (reliability) complete set of electronic component base equipment of spacecrafts], *Trudy 13-y Rossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Sertifikatsiya EKB-2014»* [Proceedings of 13-th Russian scientific and technical conference "Certification of ECB-2014"], 2014, No. 38, pp. 3.
3. *Lowry R.K., Kullberg R.C., Rossiter D.J.* Harsh environments and volatiles in sealed enclosures, *Surface Mount Technology Association International Technical Conference*, 2010, pp. 380-386.
4. *Solodukha V.A., Turtsevich A.S., Rubtsevich I.I., Solov'ev Ya.A., Kerentsev A.F., Dovzhenko A.A., Samtsov E.P.* Rentgenovskiy kontrol' izdeliy elektronnoy tekhniki na stadii otrakovochnykh ispytaniy [X-ray inspection of electronic devices at the stage of screening tests], *Trudy XIV MNPК «Sovremennye informatsionnye i elektronnye tekhnologii»* [Proceedings of XIV international scientific-practical conference "Modern information and electronic technologies"], 2013, Vol. 2, pp. 8-11.
5. *Perkins K.L., Licari J.J., Buckelew R.L.* NBS/RADC workshop moisture measurement technology for hermetic semiconductor devices, *Proc. ISHM Symposium*, 1978, pp. 235-236.
6. *Lee S.M., Licari J.J., Valles A.* Properties of plastic materials and how they relate to device failure mechanisms, *Physics of Failure in Electronics*, 1966, Vol. 4, pp. 464-492.
7. *Young M.R.P., Peterman D.A.* Reliability Engineering, *Microelectronics and Reliability*, 1968, Vol. 7, pp. 93-103.
8. *Thomas R.W.* Microcircuit Package Gas Analysis Techniques, *Government Microcircuits Digest Applications Conference*, 1972, pp. 31-36.
9. *Koelmans H.* Metallization Corrosion in Silicon Devices by Moisture-Induced Electrolysis, *Twelfth Annual Proceedings Reliability Physics*, 1974, pp. 168-171.
10. *Paulson W., Kirk L.W.* The Effects of Phosphorus-Doped Passivation Glass on the Corrosion of Aluminum, *Twelfth Annual Proceedings Reliability Physics*, 1974, pp. 172-179.
11. *Comizzoli R.B.* Aluminum corrosion in the presence of phosphosilicate glass and moisture, *RCA Review*, 1976, Vol. 37, pp. 483-490.
12. *Greenhouse H., Lowry R., Romenesko B.* Hermeticity of Electronic Packages. William Andrew, 2011, 360 p.
13. *Graves J.F., Gurany W.* Reliability effects of fluoride contamination of aluminum bonding pads on semiconductor chips, *Solid State Technology*, 1983, Vol. 10, pp. 227-232.
14. *Fedichkin I.L., Tyukal'tsev R.V., Nikitina T.A.* Mass-spektrometricheskii metod opredeleniya kontsentratsii parov vody v podkorpurnom prostranstve [Mass-spectrometric method for the determination of the water vapor concentration in podkarpacka space], *Trudy Pervoy Rossiysko-Belorusskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Elementnaya baza otechestvennoy konferentsii»* [Proceedings of the First Russian-Belarusian scientific-technical conference "Element base of the national conference"], 2013, pp. 217-220.
15. *Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Fedichkin I.L., Romanov P.A.* Mass-spectrum investigation of the phenomena accompanying field electron emission, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2015, B 33, pp. 03C109-1-03C109-15.
16. *Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Romanov P.A., Fedichkin I.L.* Comparison of the data about thin IVC structure of multi-tip field emitters using a high voltage scanning method in different power supply mode and the data of the mass spectrometer analysis, *IEEE 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference*, 2015, pp. 18-19.
17. *Karataev V.I., Aruev N.N.* Ionnyy istochnik s magnitnym polem dlya vremyaproletnogo mass-spektrometra [Ion source with magnetic field for time-of-flight mass spectrometer], *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Technical Physics Letters], 2011, No. 12 (37), pp. 67-72.
18. *Ivanov M.A., Mamyurin B.A., Fedichkin I.L.* Mass-spektrometr dlya gazovogo analiza. Patent SU 1690023 FTI name A.F. Ioffe. 07.11.1991. Bull. No. 41. 6 p.
19. *Svidetel'stvo ob utverzhdenii tipa sredstv izmereniy* [Certificate of type approval of measuring] RU.C.31.001.A № 50950. Analizatory vlazhnosti MKM-1 [The analysis of congestion humidity MKM-1], 2013, No. 554, 5 p.

20. *Matveev V.A., Basarab M.A., Kreysberg V.A., Lunin B.S., Zakharyan R.A.* Obespechenie vakuuma v priborakh s vnutrennimi kleevymi soedineniyami [The security vacuum in devices with internal adhesive joints], *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana* [Herald of the Bauman Moscow State Technical University], 2014, No. 4, pp. 113-122.

Статью рекомендовал к опубликованию д. т. н., профессор С.В. Оболенский.

Федичкин Игорь Леонидович – Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; e-mail: if@spectromass.ru; 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26; тел.: 9142388 (прямой); инженер.

Попов Евгений Олегович – e-mail: e.popov@mail.ioffe.ru; тел.: 89217436648; с.н.с.; к.ф.-м.н.; доцент.

Тюкальцев Роман Валентинович – e-mail: romanvt81@mail.ru; тел.: 89052887264; инженер.

Романов Павел Александрович – e-mail: pashtinho@mail.ru; тел.: 89213077407; аспирант.

Филиппов Сергей Владимирович – e-mail: f_s_v@mail.ru, filippov@kafedrapik.ru; тел.: 89312442047; аспирант.

Колоско Анатолий Григорьевич – e-mail: agkolosko@mail.ru; тел.: 89217861803; научный сотрудник; к.ф.-м.н.

Fedichkin Igor Leonidovich – A.F. Ioffe Physical Technical Institute; e-mail: if@spectromass.ru; 26, Politekhnikeskaya, St Petersburg, 194021, Russia; phone: 9142388; engineer.

Popov Eugeni Olegovich – e-mail: e.popov@mail.ioffe.ru; phone: +79217436648; senior researcher; cand. of phis.-math. sc.; associate professor.

Tukaltsev Roman Valentinovich – e-mail: romanvt81@mail.ru; phone: +79052887264; engineer.

Romanov Pavel Aleksandrovich – e-mail: pashtinho@mail.ru; phone: +79213077407; postgraduate student.

Filippov Sergei Vladimirovich – e-mail: f_s_v@mail.ru, filippov@kafedrapik.ru; phone: +79312442047; postgraduate student.

Kolosko Anatoly Grigor'evich – e-mail: agkolosko@mail.ru; phone: +79217861803; researcher; cand. of phis.-math. sc.

УДК 621.383

С.П. Малюков, А.В. Саенко

УПРАВЛЕНИЕ ТОЛЩИНОЙ И ПОРИСТОСТЬЮ ПЛЕНКИ ТiO₂ В ПРОЦЕССЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ*

Представлено исследование возможности управления толщиной и пористостью пленки TiO₂ в процессе её обработки (спекания) импульсным Nd:YAG-лазером с длиной волны 1064 нм для применения в сенсублизированных красителем и перовскитовых солнечных элементах с целью улучшения их фотоэлектрических характеристик. Выбор инфракрасного лазерного излучения обуславливает эффективность процесса лазерного спекания пленки TiO₂ по всей толщине. Структура пленки TiO₂ после лазерного спекания излучением с энергией в импульсе 100–300 мДж сохраняется нанопористой, что необходимо для эффективного преобразования солнечного излучения в электричество. Показано, что увеличение энергии в импульсе приводит к уменьшению толщины от 10,18 мкм до 6,92 мкм и пористости от 0,45 до 0,20, а также изменению формы и размера наночастиц TiO₂ в пленке. Получено, что при

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00204 мол_а.