

KOVINSKO MEHKO SPAJKANJE V ULTRAVISOKEM VAKUUMU PRI SERIJSKEM PROCESIRANJU KANALNIH FOTOPOMNOŽEVALK

ULTRAHIGH VACUUM METAL SOLDERING AT THE BATCH PROCESSING OF CHANNEL PHOTOMULTIPLIERS

Bojan Erjavec, Lidija Irmančnik-Belič, Monika Jenko

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija
bojan.erjavec@imt.si

Prejem rokopisa – received: 2004-01-14; sprejem za objavo – accepted for publication: 2004-01-22

Kovinsko mehko spajkanje steklenih katodnih podsklopov, ki vsebujejo vakuumsko naparjeno fotokatodno plast, s steklenimi anodnimi podsklopi, ki vsebujejo kondicionirano kanalno elektronsko pomnoževalko s kolektorjem, z uporabo tekočih indijevih zlitin je zadnja pomembna faza vakuumske transferne tehnike. Ekstremna vakuumaska tesnost mehko spajkanih spojev je poleg trdnosti in odpornosti proti temperaturnemu cikliranju izrednega pomena za pravilno delovanje in trajnostno dobo kanalnih fotopomnoževalk. Le-te se odlikujejo z visoko občutljivostjo in ekstremno nizkim ozadjem. Spojne površine steklenih podsklopov so metalizirane z vakuumsko naparjeno plastjo Cu ali Ni debeline do 0,5 μm . Pod in na to osnovno metalizacijsko plast sta naparjeni tanka vezna plast Cr in tanka zaščitna plast Au. Kot spajka je v obliki obročkov debeline do 0,7 mm uporabljena indijeva evtektična zlitina InBi ali InSn s tališčem 72 °C oziroma 118 °C. Po večurnem vakuumskem pregrevanju pri 360 °C in nekajminutnem mehanskem mešanju tekočih spajk pri 150 °C sledi pri temperaturah spajkanja spajanje anodnega in katodnega podsklopa.

Z uporabo HRAES je bila preiskana sestava površine indijevih spajk pred spajkanjem na anodnem podsklopu in sestava površine metalizacijske plasti (raztapljanje Au, površinska segregacija Cr) na katodnem podsklopu. Po spajkanju in po opravljenem preskusu trdnosti mehko spajkanih spojev sta bili s SEM in HRAES preiskani prelomni površini ob obeh podsklopih: omočenost in sestava metalizacijske plasti po vakuumskem pregrevanju, mehanskem mešanju in spajkanju, segregacija in nastanek intermetalnih spojin.

Ključne besede: kovinsko mehko spajkanje, kanalna fotopomnoževalka, vakuumsko naparjena plast, metalizacijska plast, evtektična spajka InBi, InSn, HRAES

The metal soldering of glass cathode sub-assemblies, containing an evaporated photocathode layer, with glass anode sub-assemblies, based on a pre-conditioned, closed-end channel electron multiplier, represents the last important phase of the vacuum transfer technique. Besides fracture toughness and thermal cycling resistance, an extreme vacuum tightness of the soldered seals is of great importance for the correct functioning and extended lifetime of channel photomultipliers exhibiting a high sensitivity and extremely low background. The sealing surfaces of the glass sub-assemblies are metallized with a vacuum evaporated Cu layer or Ni layer, both with a thickness of $\sim 0.5 \mu\text{m}$. In both cases, a thin Cr film and a thin Au film are evaporated as a binding underlayer and protective overlayer, respectively. The solder rings with a thickness of $\sim 0.7 \text{ mm}$ consist of an indium eutectic alloy such as InBi or InSn, with a melting point of 72 °C and 118 °C, respectively. After vacuum bakeout taking place for several hours at 360 °C and mechanical stirring of molten solders which takes place for some minutes at 150 °C, the surface composition of the In-alloy solders (surface segregation of Cr and intermetallic compounds, oxidation of the elements involved) melted on the metallization layer of the anode sub-assembly as well as the surface composition of the metallization layer (dissolution of Au, surface segregation of Cr, oxidation of the elements involved) of the cathode sub-assemblies are investigated at selected soldering temperatures using HRAES. After the fracture test of the soldered seals, the broken surfaces either at the anode sub-assembly site (wettability and composition of the metallization layer after vacuum bakeout, mechanical stirring and soldering, wettability, composition of the metallization layer after soldering and intermetallic compound formation are investigated using SEM and HRAES.

Key words: ultrahigh vacuum metal soldering, channel photomultipliers, vacuum evaporated layer, metallizing layer, indium eutectic alloy InBi, InSn, HRAES

1 UVOD

Mehko spajkanje v vakuumu poteka brez uporabe talil in je poznano iz tehnologije izdelave slikovnih ojačevalnikov za nočno opazovanje na osnovi vakuumske transferne tehnike. Uporablja se pri spajkanju katodnega in anodnega podsklopa. Katodni podsklop z naparjeno fotokatodno plastjo in anodni podsklop, ki vsebuje večkanalno elektronsko pomnoževalko in fosforni zaslon, spojimo z indijevo evtektično spajko InBi ali InSn.

Po končanem elektronskem bombardiranju anodnega podsklopa in procesiranju fotokatodne plasti se katodni

podsklop v vakuumu prenese do anodnega podsklopa. Sledi spajanje obeh z uporabo tekočih indijevih evtektičnih zlitin. Pri tem se stekleni katodni podsklop, ki je na mestu spajanja prevlečen s tanko metalizacijsko plastjo, spoji s keramično-kovinskim ohišjem, ki ga na mestu spajanja sestavlja masivna kovinska prirobnica v obliki žleba s predhodno ulito kovinsko spajko.

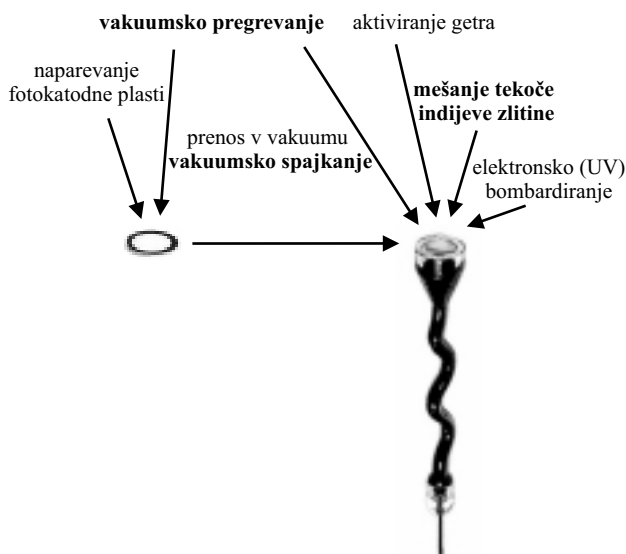
Kanalne fotopomnoževalke z velikim ojačanjem in nizkim ozadjem so namenjene za posamično-fotonsko štetje. Tehnologija izdelave kompaktnih pomnoževalk temelji na že opisani vakuumski transferni tehniki^{1,2}, ki pa se v fazi končnega spajanja katodnega posklopa z naparjeno fotokatodno plastjo in anodnega posklopa,

slednji vsebuje izolacijski stekleni valj, enokanalno elektronsko pomnoževalko in kolektorski del, dokaj razlikuje. Anodni podsklop sestavlja na mestu spajanja ravna površina steklenega valja s tanko metalizacijsko plastjo, na katero se med potekom procesiranja fotopomnoževalk ulije mehka spajka iz indija ali ene izmed indijevih evtektičnih zlitin^{1,2}. V zadnjih letih se, včasih zelo pogosto uporabljene in preiskušene mehke spajke, izdelane na osnovi svinca, zamenjujejo z drugimi, zdravju nenevarnimi spajkami.

1.1 VAKUUMSKA TRANSFERNA TEHNIKA

Osnovne faze procesiranja kompaktnih fotopomnoževalk z vakuumsko transferno tehniko so naslednje (slika 1):

- ultravisokovakuumsko (UVV) pregrevanje anodnega in katodnega podsklopa ter aktivacija debeloplastnega poroznega getra, ki potekata več ur na temperaturi, višji od 350 °C;
- elektronsko bombardiranje anodnega podsklopa na sobni temperaturi;
- naprevanje fotokatodne plasti na temperaturi, višji od 160 °C;
- mehansko mešanje kovinske mehke spajke med ohlajanjem na temperaturo spajanja zaradi emisije plinov iz notranjosti spajke, kot so H₂, CO in CH₄, ki lahko odločilno vplivajo na trajnostno dobo kompaktnih fotopomnoževalk, in
- prenos katodnega podsklopa na anodni podsklop in spajanje na temperaturi, višji od tališča indija (157 °C), ali indijevih evtektičnih zlitin InSn (117 °C) in InBi (72 °C)^{3,4}. Indijeve spajke so poleg tega, da imajo nizko tališče, primerne za spajkanje v vakuumu tudi zato, ker imajo nizek parni tlak.



Slika 1: Glavne faze vakuumске transferne tehnike
Figure 1: Mayor steps of the vacuum transfer technique

2 EKSPERIMENTALNO DELO

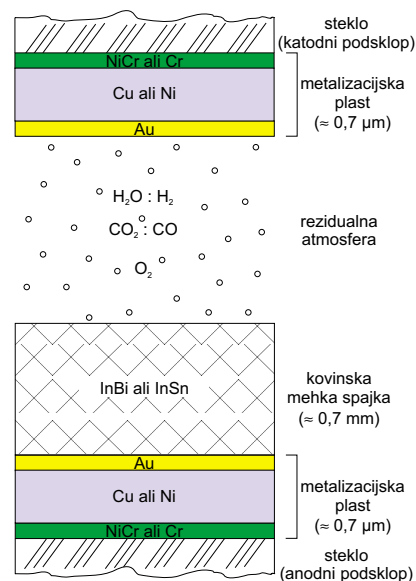
Shematski podolžni prerez anodnega podsklopa s steklenim cilindrom, metalizacijsko plastjo in neulito kovinsko mehko spajko (In, InSn ali InBi z debelino približno 1 mm) ter stekleni katodni podsklop z metalizacijsko plastjo so prikazani na **sliki 2**¹. Metalizacijska plast je v obeh primerih sestavljena iz tanke vezne plasti (NiCr ali Cr), osnovne plasti (Ag, Cu ali Ni) in tanke zaščitne Au-plasti s skupno debelino približno 1 μm. Na **sliki 2** je prikazano stanje pred začetkom UVV pregrevanja, ko rezidualno atmosfero sestavlja neka množina oksidativnih par in plinov: H₂O, CO₂ in O₂.

Sestavo rezidualne atmosfere kontroliramo z masnim spektrometrom.

Po UVV pregrevanju (9 h na 360 °C) smo na steklenih ploščicah kompaktne kanalne fotopomnoževalke preiskali površine, določili sestavo in globinske profile s SEM in HRAES. Vzorci so bili izdelani sočasno s procesiranjem kanalne fotopomnoževalke.

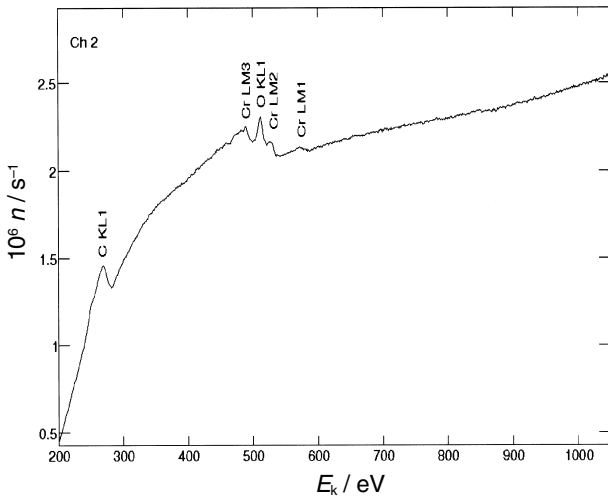
Za HRAES-raziskave smo uporabili spektrometer Microlab 310-F proizvajalca VG-Scientific, ki je opremljen s sektorskim sferičnim analizatorjema (Sector Spherical Analyzer) in elektronsko puško na poljsko emisijo. Ta omogoča analizo delcev velikosti 10 nm pri elektronskem toku 1 nA, omogoča tudi visokoločljivo vrstično Augerjevo mikroskopijo površine (SAM-Scanning Auger Microscopy) in SEM (Scanning Electron Microscopy).

Za pravilno delovanje ter stabilno in dolgo delovanje kanalnih fotopomnoževalk je poleg ekstremne vakuumске tesnosti in odpornosti proti temperaturnemu cikliranju zelo pomembna tudi mehanska trdnost mehko spajkanih spojev.



Slika 2: Vhodni gradniki katodnega in anodnega podsklopa pred pričetkom procesiranja

Figure 2: The cathode and anode sub-assembly parts prior to the processing



Slika 3: AES-spekter na površini metalizacijske plasti na katodnem podsklopu (*n* je število sunkov)

Figure 3: AES analysis of the cathode sub-assembly metallization layer

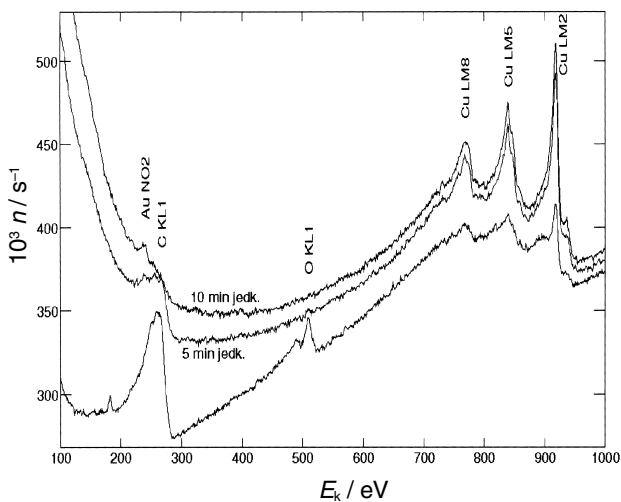
Mehansko trdnost spojev smo preizkusili tako, da smo z ostrim rezilom ločili anodni in katodni podsklop.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Katodni podsklop

Preiskali smo dve skupini vzorcev. Pri obeh je bila na steklo najprej neparjena tanka vezna plast Cr, ki omogoči adhezijo s stekleno podlago (30 nm). Sledi plast Ni (150 nm) in pri skupini vzorcev tudi plast Cu (400 nm) in zaščitna plast Au (100 nm). Zaščitno plast jo imenujemo zato, ker preprečuje oksidacijo Ni ali Cu plasti ⁵.

Pri vzorcih kjer na plast ni bila neparjena plast Cu, je Cr po pregrevanju na 360 °C iz vezne plasti na steklu segregiral na površino in prekril Ni in Au. Na **sliki 3** je



Slika 4: AES-analize, izmerjene v treh točkah metalizacijske plasti (Au/Cu/Ni/Cr) po UVV-pregrevanju

Figure 4: AES analysis (measured in three points) of the metallizing layer (Au/Cu/Ni/Cr) after the UHV bakeout

AES-spekter na površini metalizacijske plasti na katodnem podsklopu po pregrevanju 360 °C, 9 ur. Plast Cr na površini oksidira in nastali oksid na površini metalizacijske plasti je vzrok za njeno neomočenje z indijevo spajko ⁶.

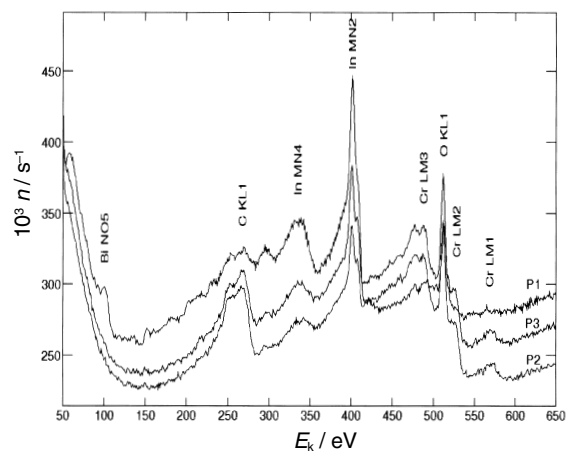
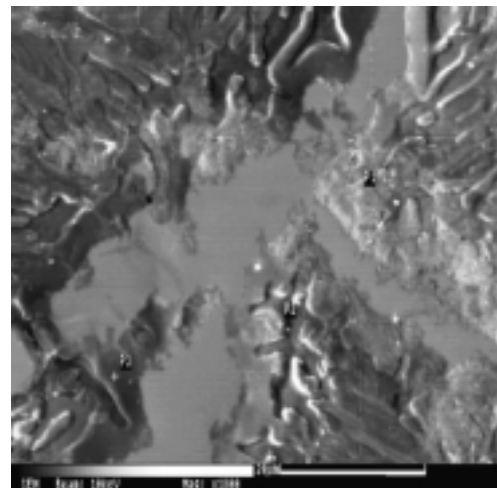
Pri vzorcih, kjer je bila na plast Ni neparjena tudi plast Cu (400 nm) se Cr, ki difundira iz vezne plasti, raztaplja v Cu-plasti in ga ne najdemo na površini metalizacijske plasti (**slika 4**).

3.2 Anodni del

Na stekleno osnovo je najprej vakuumsko neparjena metalizacijska plast in nato ulita InBi spajka.

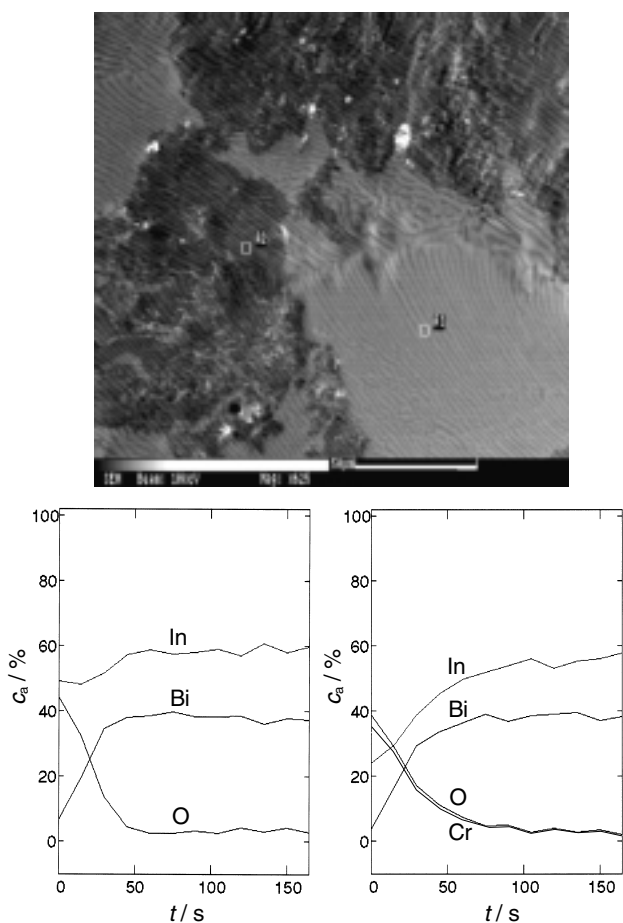
Na **sliki 5** je prikazan SEM-posnetek površine InBi spajke, ulite na metalizacijsko plast (Au/Ni/Cr), pregrete v UVV in pripadajoči AES-spektri z označenimi mesti AES-analize. Na površini spajke je poleg In in Bi na več mestih opažen tudi Cr, ki je segregiral iz vezne Cr-plasti (30 nm) skozi Ni- (150 nm) in Au-plast (100 nm).

Na SEM-posnetku (**sliki 5 in 6**) je vidna nehomogena površina s svetlim in temnim področjem. Na **sliki 6** je



Slika 5: SEM-posnetek InBi spajke, pregrete v UVV, in pripadajoči AES-spektri na označenih mestih

Figure 5: SEM-image of the InBi solder baked out in the UHV system and the corresponding AES-analysis at the marked spots



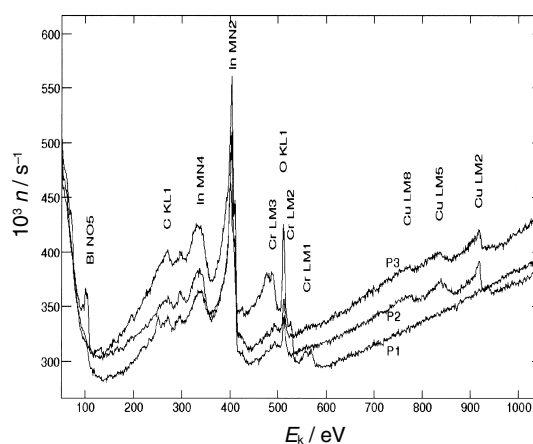
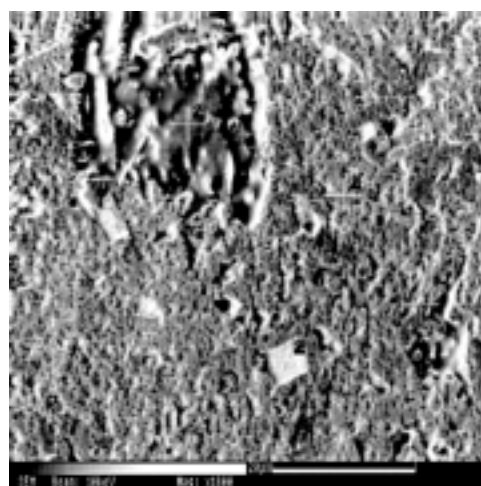
Slika 6: SEM-posnetek površine eutektične InBi spajke in globinska profilna analiza na svetlem in temnem področju (*c-pomeni atomska koncentracija*)

Figure 6: SEM-image of the surface of the eutectic InBi solder and depth profile analysis on the bright and dark areas (*c-atomic concentration*)

prikazan SEM-posnetek (isti vzorec kot na prejšnji sliki) površine InBi-spajke. Globinska profilna analiza na svetlem področju (oznaka A1) je pokazala prisotnost In (verjetno In_2O_3)^{7,8} in Bi, v točki A2 (temno področje) pa poleg In in Bi tudi prisotnost Cr, ki je segregiral iz vezne plasti na stekleni podlagi.

3.3 Preskus mehanske trdnosti in preiskave prelomnih površin

Poleg visokih zahtev po vakuumski tesnosti (večja od 10^{-15} mbar L/s) je pomembna tudi mehanska trdnost spojev, izdelanih z vakuumsko transferno tehniko. Za preskušanje trdnosti spoja nimamo posebnega internega standarda. Test mehanske trdnosti naredimo tako, da z ostrim rezilom ločimo katodni in anodni podsklop. Trdnosti spojev, ki jih dosegamo s spajanjem z uporabo mehkih spajk pri serijskem procesiranju, so dovolj velike, da vzdržijo obremenitve pri montaži in uporabi kanalnih fotopomoževalk.



Slika 7: SEM-posnetek in AES-analize površine spajke, ki je bila ločena od katodnega podsklopa

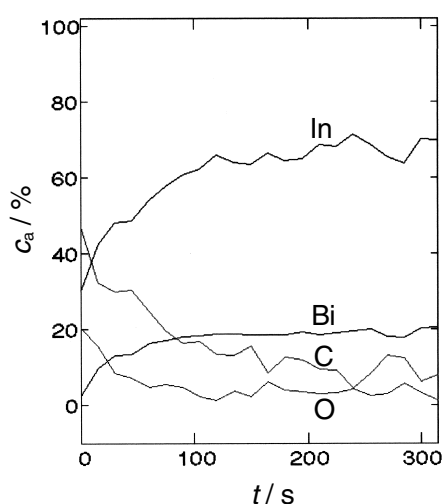
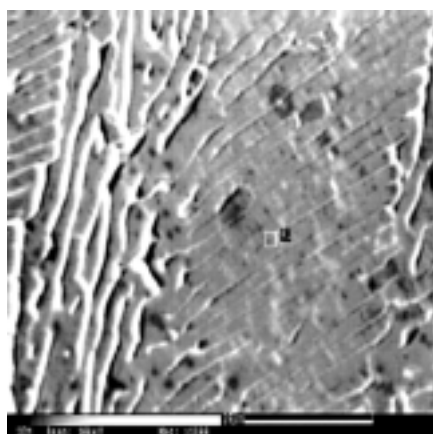
Figure 7: SEM-image and AES-analysis of the solder surface which was separated from the cathode sub-assembly

Za nastanek trdnega spoja je zelo pomembna omočenost površine metalizacijske plasti s spajko. Posebno težavo pomeni Cr-oksidi ali kakršna koli nečistoča⁸, zato je treba posebej paziti in spremljati razmere procesiranja kanalnih fotopomoževalk.

Slika 7 prikazuje SEM-posnetek in AES-spekter površine spajke, ki je ločen ob katodnem podsklopu. Poleg spajke je prisoten tudi Cr in Cu. V teh vzorcih je bila metalizacijska plast na obeh podsklopih sestavljena iz Cr plasti (30 nm), Cu plasti (400 nm) in Au-plasti (200 nm).

Površina spajke in njena sestava, ločeni ob anodnem podsklopu, sta prikazani na **sliki 8**.

Globinska profilna analiza kaže na prisotnost In in Bi. Plast, ki je ostala na steklu, je sestavljena samo iz Cr, osnovna Cu- in zaščitna Au-plast pa sta med UVV pregrevanjem reagirali s spajko in nastalo je več intermetalnih spojin.



Slika 8: SEM posnetek in globinska profilna analiza površine spajke, ki je bila ločena od anodnega podsklopa (*c-pomeni atomsko koncentracijo*)

Figure 8: SEM image and depth profile analysis of the solder surface which was separated from the anode sub-assembly (*c-atomic concentration*)

4 SKLEP

Kovinsko mehko spajkanje v ultravisokem vakuumu je postopek spajanja anodnega in katodnega podsklopa pri serijskem procesiranju kanalnih fotopomnoževalk. Mehko spajkanje je zadnja pomembna faza vakuumske transferne tehnike.

Mehko spajkanje poteka brez uporabe talil z uporabo indijevih eutektičnih spajk – In Bi ali InSn.

Na spojni stekleni površini anodnega in katodnega podsklopa je najprej nparjena metalizacijska plast. Ta je sestavljena iz vezne Cr-plasti (30 nm), Cu ali Ni (150 nm) in zaščitne Au plasti (100 nm). Po večurnem vakuumskem pregrevanju pri temperaturi 360 °C sledi spajkanje obeh podsklopov.

Za nastanek trdnega in vakuumsko tesnega spoja so pomembni procesi omočenja metalizacijske plasti s spajko, segregacija Cr in nastanek novih intermetalnih spojin.

5 LITERATURA

- ¹ B. Erjavec, J. Šetina, L. Irmančnik-Belič, Modelling of the alkali vapour-pressure dynamics during the epitaxial growth of semi-transparent photo-emissive layers. *Vacuum*, 67 (2002) 235
- ² B. Erjavec, Razvoj vakuumske transferne tehnike za serijsko procesiranje kanalnih fotopomnoževalk, *Mater. tehnol.*, 34 (2000) 6, 437
- ³ Metals Handbook, vol 8, American Society for Metals, (1973) 312
- ⁴ O. H. Henry, E. L. Badwick, The Constitution of the Bismuth-Indium System, *Trans AIME* 171 (1947) 389
- ⁵ J. Y. Park, C. W. Yang, J. S. Ha, C. U. Kim, E. J. Kwon, S. B. Jung, C. S. Kang, Investigation of Interfacial Reaction Between Sn-Ag Eutectic Solder and Au/Ni/Cu/Ti Thin Film Metallization, *J. of Electronic Materials*, 30 (2001) 9, 1165
- ⁶ D. W. Zherng, Z. Y. Jia, C. Y. Liu, Weijia Wen and K. N. Tu; Size dependent dewetting sideband reaction of eutectic SnPb on Au/Cu/Cr multilayered thin film; *J.Mater.Res.*, 13 (1998) 5, 1103
- ⁷ A. Preuss, B. Adolphi, K. Drescher, Oxidation of In-48Sn, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 10, 2784
- ⁸ E. Kansky, B. Erjavec, Z. Roš, V. Golob, Omočenje nekaterih kovin s tekočim indijem, *Varilna tehnika*, 3 (1983) 52