

ORCID: 0000-0001-5885-2079

**Є. В. Татарчук**

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,

[etatar@ukr.net](mailto:etatar@ukr.net)

УДК 621.762:669.715.29

PACS: 66.30.-h, 68.35.Fx,  
81.05.Bx, 64.70.kd, 66.30.Ny

DOI: 10.31651/2076-5851-2020-59-64

## ВПЛИВ ТОВЩИНИ ПРОШАРКУ НІКЕЛЮ НА РІСТ ФАЗ У СИСТЕМІ CU-NI-SN ПРИ ІЗОТЕРМІЧНОМУ ВІДПАЛІ<sup>5</sup>

*У роботі проведено експериментально дослідження кінетики росту фаз у системі Cu-Ni-Sn при ізотермічному відпалі за температури 340°C. При різних часах відпалу виміряно товщину фазового прошарку Cu<sub>3</sub>Sn+Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. На основі отриманих експериментальних даних побудовано залежності товщини фаз від часу відпалу при різних початкових товщинах прошарку нікелю. Показано, що товщина прошарку нікелю значно впливає на кінетику росту фазового прошарку Cu<sub>3</sub>Sn+Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.*

**Ключові слова:** реакційна дифузія, бінарна система, ізотермічний відпал, кінетика росту, інтерметаліди.

### 1. Вступ

Незважаючи на мініатюризацію елементної бази сучасної електроніки, реалізація електричних з'єднань компонентів відбувається за рахунок використання давно відомого методу паяних з'єднань, основними компонентами яких залишаються мідь та олово. При створенні паяного з'єднання відбувається реакційна дифузія між міддю та рідким оловом у результаті чого на їх контакті утворюються дві фази Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> та Cu<sub>3</sub>Sn. У процесі росту вказаних фаз на межі Cu-Sn формуються пори, які впливають на механічні та електричні властивості контакту і можуть слугувати місцями зародження дефектів та спричиняють вихід з ладу електричних з'єднань елементів схеми. Слід зазначити, що розмір фаз корелює із кількістю утворених пор та їх розміром. Тому дослідженням реакційної дифузії у системі Cu-Sn, способам пригнічення росту фаз (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>+Cu<sub>3</sub>Sn) та проблемі утворення пор присвячено багато публікацій експериментального та теоретичного характеру [1-5]. В вище зазначених роботах розглянуто різні методи пригнічення росту пор, а саме вплив зернистості поверхні міді, домішування незначної кількості цинку або нікелю у припій на основі олова, вплив товщини гальванічного покриття.

Метою роботи є експериментальне дослідження впливу товщини електролітично осадженого нікелю на мідну пластинку на кінетику росту фазового прошарку Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>+Cu<sub>3</sub>Sn в системі Cu-Ni-Sn.

### 2. Постановка експерименту

Для експериментальних досліджень було виготовлено три зразки із листової міді розміром 1x0,5x0,02 см. Поверхня зразків була оброблена механічним та електролітичним способом.

Зразок №1 було підготовано в якості референтного дослідження (без попередньо нанесеного нікелю), тобто взято систему Cu-Sn. На одну із поверхонь двох інших зразків було нанесено прошарок нікелю електролітичним методом. Товщина прошарку Ni для зразків №3 і

<sup>5</sup> Автор висловлює подяку персоналу Навчально-наукового центру фізико-хімічних досліджень Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького де були проведені дослідження мікроструктури дифузійної зони системи Cu-Ni-Sn за допомогою скануючої растрової електронної мікроскопії.

№2 складала 8 мкм і 5 мкм відповідно. Характеристики досліджуваних зразків представлено в таблиці 1

Таблиця.1  
Характеристики досліджуваних зразків  
Table.1  
Characteristics of studied samples

№ Зразка	Товщина нанесеного прошарку нікелю (мкм)	Загальний час відпалювання (год)
Зразок 1	0	10
Зразок 2	5	10
Зразок 3	8	10

На поверхню нікелю (для зразків №2 та №4), а для зразка №1 на пластинку міді, було нанесене олово за температури 240°C.

Виготовлені зразки піддавались ізотермічному відпалу в муфельній печі за температури 340°C. Загальний час відпалу складав 10 годин. Через певні проміжки часу зразки діставали з печі і вимірювалась сумарна товщина фаз  $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . На рисунках 1-2 представлено зображення морфології дифузійної зони після ізотермічного відпалу протягом 10 годин для зразків №3 та №2.

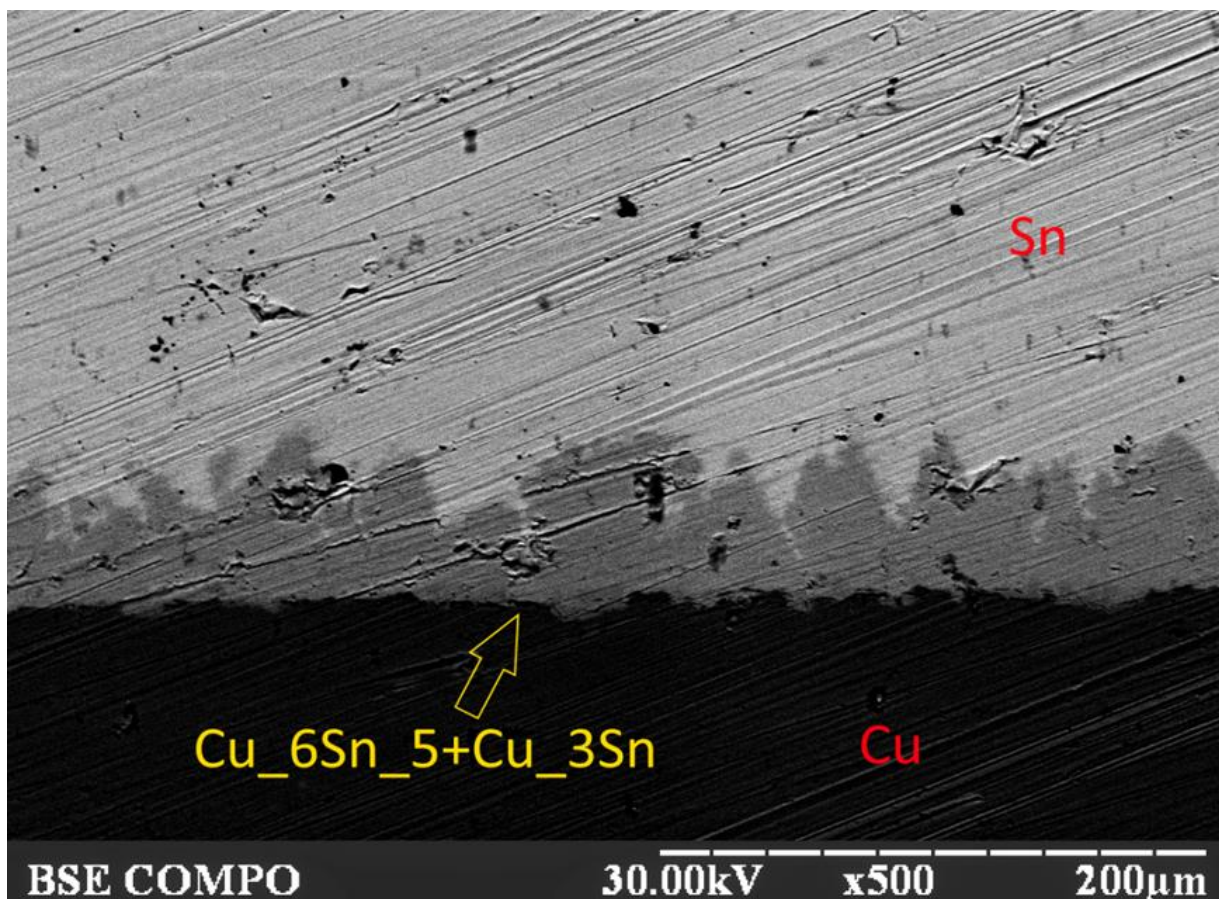


Рис. 1. Зразок №3 (8 мкм Ni) після відпалу протягом 10 годин при 340°C.

Fig. 1. Sample №3 (8 μm Ni) after annealing for 10 hours at 340 °C.

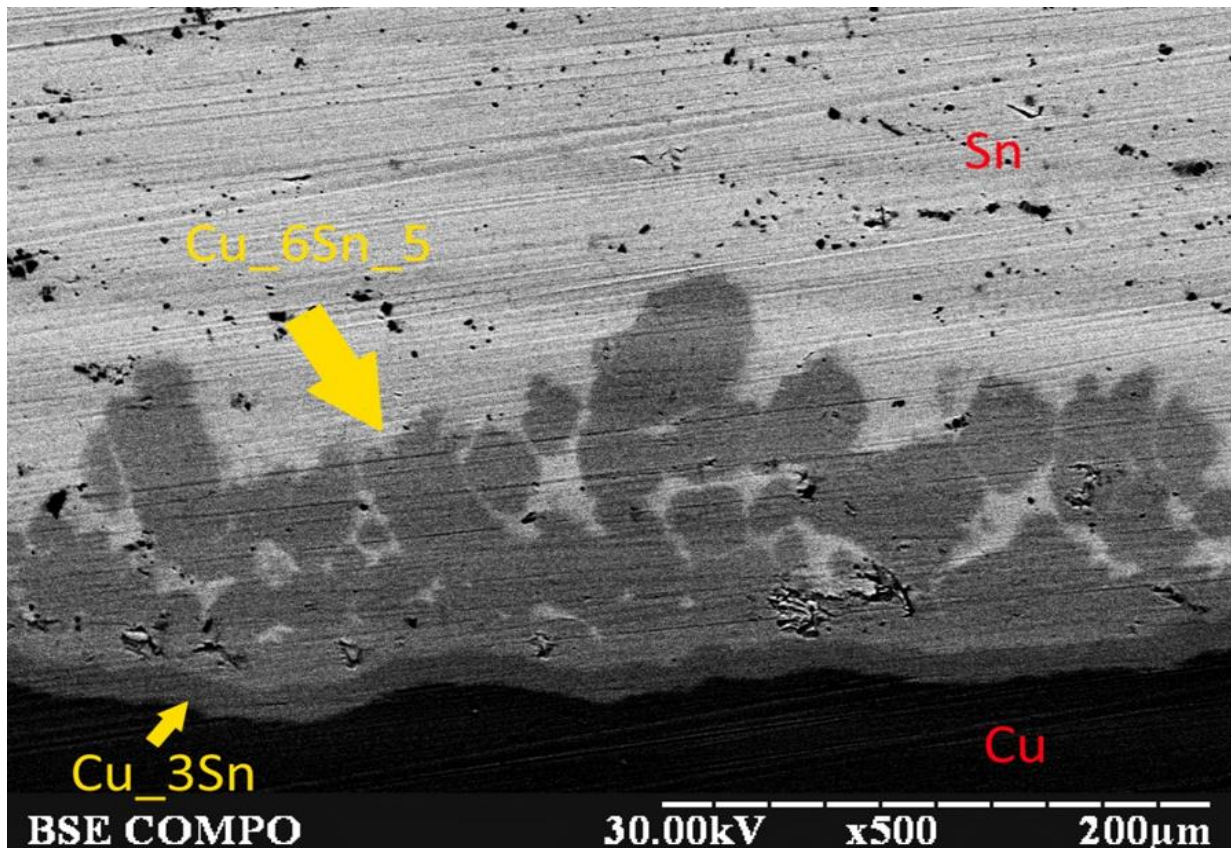


Рис. 2. Зразок №2 (5 мкм Ni) після відпалу потягом 10 годин при 340°C.

Fig. 2. Sample №2 (5 µm Ni) after annealing for 10 hours at 340 ° C.

Представлені на рисунках 1-2 зображення морфології дифузійної зони отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа. Травлення мікрошліфа досліджуваних поверхонь проводилось за допомогою 5%-вого розчину HCl протягом 5-20 секунд.

Для обробки отриманих результатів та визначити розмір фаз, було використано програмне забезпечення Paint.net.

Вимірювання та обрахування здійснювалося методом виділення фази на знімках за допомогою інструментів які є в даній програмі. Використовуючи інструмент “ласо”, що знаходиться в лівій панелі, виділяємо область фази яку ми отримали та ту що хочемо обрахувати, після чого ми підраховуємо дані які ми отримали.

Для того щоб дізнатися ширину та площу в пікселях потрібно обвести фазу інструментом “ласо” і програма сама вкаже ширину і площу.

Після чого знаючи відстань між двома сусідніми поділками, яка складає для даного випадку  $L = 20$  мкм. (залежить від збільшення мікроскопу при якому було отримане фото).

Потім за допомогою інструменту “прямокутня область” знаходиться кількість пікселів що припадає на 1 поділку шкали приладу. За допомогою даного методу обробляються отримані з фото дані, після чого можна знайти висоту фаз розділивши площу досліджуваної області на її довжину. Слід зазначити, що частини фаз, що “відірвалися” і знаходяться в олові не враховуються.

### 3. Обговорення отриманих експериментальних результатів

Було проведено 5 ізотермічних відпалів для кожного із описаних вище трьох зразків. Після кожного відпалу проводилося дослідження мікроструктури перерізу зразків та вимірювалася товщина  $\Delta h$  фазового прошарку  $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . На основі отриманих даних побудовано залежності товщини фаз в від часу відпалу (рис. 3.).



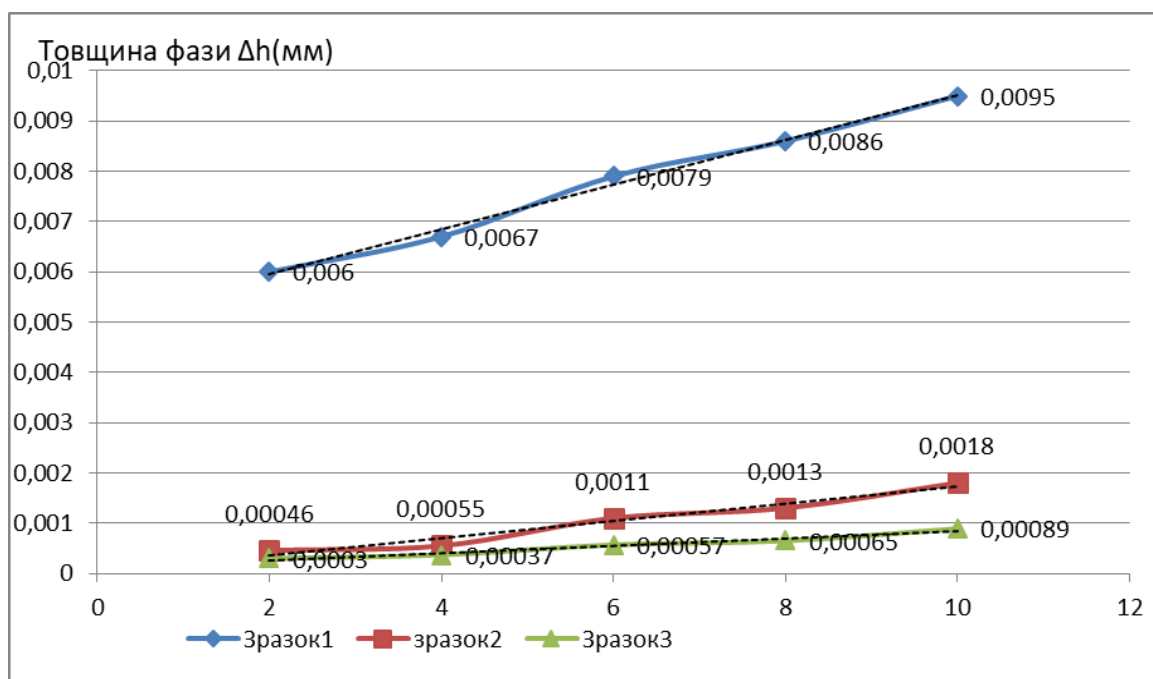


Рис. 3. Залежність товщини фаз  $\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  від часу відпалу за температури  $340^\circ\text{C}$ .

Fig. 3. The dependence of the thickness of the  $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$  phases on the annealing time at a temperature of  $340^\circ\text{C}$ .

Як видно з рисунка 3, вже через 2 години відпалу, сумарна товщина фаз  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn}$  для зразка №3 (з початковою товщиною прошарку  $\text{Ni}$  8 мкм) майже вдвічі менша ніж для зразка №2 (з початковою товщиною прошарку  $\text{Ni}$  5 мкм). Для зразка де нікель не наносився, товщина фаз відрізняється в десятки раз. Вказана тенденція спостерігається протягом всього часу відпалу. Також важливим результатом є те, що при нанесенні 8 мкм нікелю (зразок №3) та після 10 годин відпалу у дифузійній зоні відсутня фаза  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Адже саме в цій фазі відбувається ріст пор, що може слугувати причиною руйнування контакту на межі  $\text{Cu-Sn}$ . Загалом у роботах [2, 6, 7] показано, що наявність незначної кількості  $\text{Ni}$  або  $\text{Zn}$  у припої пригнічує ріст фази  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Також з отриманих залежностей видно, що швидкість росту фаз відрізняється в залежності від початкової товщини прошарку нікелю.

#### 4. Висновки

На основі аналізу результатів проведеного експериментального дослідження можна зробити висновок, що за допомогою нанесення контрольованого за товщиною прошарку нікелю можна впливати на швидкість росту фаз  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  та  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  при реакційній дифузії у системі  $\text{Cu-Ni-Sn}$ . Збільшення товщини вихідного прошарку  $\text{Ni}$  приводить до зменшення швидкості росту фазового прошарку  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Також при певній товщині прошарку нікелю, як видно з (рис.2.) фаза  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , в якій і утворюються мікропори, майже повністю пригнічуються.

#### Список використаної літератури:

1. Wang S. J. Study of Interaction between  $\text{Cu-Sn}$  and  $\text{Ni-Sn}$  Interfacial Reactions by  $\text{Ni-Sn}_{3.5}\text{Ag-Cu}$  Sandwich Structure / S. J. Wang, C. Y. Liu // Journal of Electronic materials. – 2003. – Vol. 32, № 11. – P. 1303-1309. Режим доступу: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-003-0027-0>
2. Baheti V. A. Bifurcation of the Kirkendall marker plane and the role of  $\text{Ni}$  and other impurities on the growth of Kirkendall voids in the  $\text{Cu-Sn}$  system / V. A. Baheti, S. Kashyap, P. Kumar,

- K. Chattopadhyay, A. Paul // *Acta Materialia*. –2017. – Vol. 131. – P. 260-270. Режим доступу: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1804/1804.09598.pdf>
3. V. V. Turlo. Model of phase separation and of morphology evolution in two-phase alloy / V. V. Turlo, A. M. Gusak, K. N. Tu // *Philosophical Magazine*. –2013. – Vol. 93, № 16. – P. 2013-2025. Режим доступу: <https://www.researchgate.net/publication/236677863>
  4. Chun Yu. Effect of deposit thickness during electroplating on Kirkendall voiding at Sn/Cu joints / Yu. Chun, Y. Yang, C. Jieshi, X. Jijin, C. Junmei, L. Hao // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 128. – P. 9–11. Режим доступу: <https://www.researchgate.net/publication/262053072>
  5. Татарчук Є. В. Вплив розміру зерен міді на швидкість росту фаз у системі Cu-Sn / Є. В. Татарчук, І. Г. Галат // *Вісник Черкаського університету. Серія : Фізико-математичні науки*. – 2015. – № 16. – С. 73-80. – Режим доступу: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/681/702>
  6. Liu Y. Ultra-thin intermetallic compound in microbump the technology by the control of a low Zn concentration in solder / Y. Liu, L. Pu, A. Gusak, X. Zao, C. Tan, K. N. Tu // *Materialia*. – 2020. – Vol. 12. – P. 100791. Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2589152920302076>
  7. Yang S. C. Strong Zn concentration effect on the soldering reactions between Sn-based solders and Cu / S. C. Yang, C. E. Ho, C. W. Chang, C. R. Cao // *Rapid communications*. Received. – 2006. – Vol. 18. P. 2436-2439. Режим доступу: <https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/abs/strong-zn-concentration-effect-on-the-soldering-reactions-between-snbased-solders-and-cu/F6ACC1FF4FCB064F8C5FEB606190811E>

#### References:

1. Wang, S. J., & Liu, C. Y. (2003). Study of interaction between Cu-Sn and Ni-Sn interfacial reactions by Ni-Sn<sub>3</sub> 5Ag-Cu sandwich structure. *Journal of electronic materials*, 32(11), 1303-1309. Retrieved from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-003-0027-0>
2. Baheti, V. A., Kashyap, S., Kumar, P., Chattopadhyay, K., & Paul, A. (2017). Bifurcation of the Kirkendall marker plane and the role of Ni and other impurities on the growth of Kirkendall voids in the Cu-Sn system. *Acta Materialia*, 131, 260-270. Retrieved from: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1804/1804.09598.pdf>
3. Turlo, V. V., Gusak, A. M., & Tu, K. N. (2013). Model of phase separation and of morphology evolution in two-phase alloy. *Philosophical Magazine*, 93(16), 2013-2025. Retrieved from: <https://www.researchgate.net/publication/236677863>
4. Yu, C., Yang, Y., Chen, J., Xu, J., Chen, J., & Lu, H. (2014). Effect of deposit thickness during electroplating on Kirkendall voiding at Sn/Cu joints. *Materials Letters*, 128, 9-11. Retrieved from: <https://www.researchgate.net/publication/262053072>
5. Y. V. Tatarchuk, Galat I. G. (2015) Influence of copper grain size on phase growth rate in Cu-Sn system. *Bulletin of Cherkasy University. Series: Physical and Mathematical Sciences*, 16, 73–80. Retrieved from: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/681/702>
6. Liu, Y., Pu, L., Gusak, A., Zhao, X., Tan, C., & Tu, K. N. (2020). Ultra-thin intermetallic compound formation in microbump technology by the control of a low Zn concentration in solder. *Materialia*, 12, 100791. Retrieved from: Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2589152920302076>
7. Yang, S. C., Ho, C. E., Chang, C. W., & Kao, C. R. (2006). Strong Zn concentration effect on the soldering reactions between Sn-based solders and Cu. *Journal of materials research*, 21(10), 2436-2439. Retrieved from <https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/abs/strong-zn-concentration-effect-on-the-soldering-reactions-between-snbased-solders-and-cu/F6ACC1FF4FCB064F8C5FEB606190811E>

**Y. V. Tatarchuk**

Candidate of physical and mathematical sciences,  
associate professor, The Bohdan Khmelnytsky  
National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,  
[etatar@ukr.net](mailto:etatar@ukr.net)

## **INFLUENCE OF NICKEL LAYER THICKNESS ON PHASE GROWTH IN CU-NI-SN SYSTEM DURING ISOTHERMAL ANNEALING**

**Summary.** *For modern gadgets and other microelectronic devices, the main requirement is their reliability. One of the reasons of the failure is the overheating of the equipment and the further degradation of the solder contacts. This process is induced by the formation of pores in the intermediate  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn phase, which is formed during heating of the copper-tin contact. It should be noted that not only overheating leads to the degradation of the solder contact, but also the electric current through the contact.*

*There were many studies to determine the factors that suppress the growth of pores in the  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn phase, as well as the growth of this phase. One of such factor is the addition of zinc or nickel to the solder on the tin base. The addition of a microscopic layer of nickel to the boundary between copper and tin was also investigated.*

*The kinetics of phase growth in the Cu-Ni-Sn system under isothermal annealing at 340°C is investigated. The study of this three-component system is relevant, since pores can form at the Cu-Sn interface, which affect the contact properties and can serve as places of occurrence of defects (pores).*

*It should be noted that the thickness of the phases correlates with the number of pores formed and their size. Therefore, the study of the diffusion reaction in the Cu-Sn system with the addition of another component is one of the ways to inhibit the growth of the Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> + Cu<sub>3</sub>Sn phases. In the paper, the thickness of the Cu<sub>3</sub>Sn + Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> phase layer was investigated at different annealing times at a temperature of 340°C. The total annealing time was 10 hours. It is shown that at a certain thickness of the deposited nickel, the growth of the  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn phase almost completely stops. On the basis of the obtained experimental data, the dependences of the phase thickness on the annealing time for different initial thicknesses of the nickel layer are presented. It is shown that the thickness of the nickel layer significantly affects the growth kinetics of the Cu<sub>3</sub>Sn + Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> phase layer.*

**Keywords:** reaction diffusion, binary system, isothermal annealing, growth kinetics, intermetallics.

*Одержано редакцією 17.11.2020  
Прийнято до друку 21.12.2020*