

ORCID: 0000-0001-5885-2079

Є. В. ТАТАРЧУК

кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
etatar@ukr.net

ORCID: 0000-0002-8434-1544

М. О. ПАСІЧНИЙ

кандидат фіз.-мат. наук, доцент, завідувач кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
pasichnyy@ukr.net

DOI: 10.31651/2076-5851-2024-58-67

PACS: 66.30.-h, 68.35.Fx, 64.70.dm,
81.05.Bx, 81.30.Bx

ВПЛИВ ОБРОБКИ МІДНОЇ ПІДЛОЖКИ НА ПОРИСТИСТЬ ІНТЕРМЕТАЛЕВОЇ ФАЗИ Cu_3Sn ПРИ РЕАКЦІЙНІЙ ДИФУЗІЇ У СИСТЕМІ Cu-Sn

У статті представлено результати експериментального дослідження впливу попередньої обробки мідної підложки на формування пор у фазі Cu_3Sn , що утворюється під час реакційної дифузії в системі Cu-Sn . Досліджено три типи мідних підложок: після рекристалізаційного відпалу, після обробки методом ультразвукової пластичної деформації поверхні (SMAT), а також без попередньої обробки. Формування інтерметалевих фаз Cu_3Sn і Cu_6Sn_5 досліджено методом растрової електронної мікроскопії. Пористість у фазі Cu_3Sn оцінено кількісно на основі аналізу SEM-зображень. Встановлено, що SMAT-обробка значно підвищує рівень пористості порівняно з іншими типами підготовки підложки. Отримані результати можуть бути використані для оптимізації технологій формування інтерметалевих з'єднань у мікроелектроніці.

Ключові слова: система Cu-Sn , фаза Cu_3Sn , реакційна дифузія, пористість, SMAT, паяні з'єднання.

1. Вступ

Система Cu-Sn активно досліджується в контексті створення надійних паяних з'єднань у мікроелектроніці, де ключову роль відіграють інтерметалеві фази Cu_3Sn та Cu_6Sn_5 . Під час реакційної дифузії на межі Cu-Sn формуються проміжні фази, структура й морфологія яких істотно впливають на довговічність і надійність з'єднання. Одним із чинників деградації є утворення пор у фазі Cu_3Sn , які можуть знижувати як механічну міцність, так і електропровідність інтерфейсу [6, 9].

Раніше було встановлено, що пороутворення та морфологія фаз залежать від попередньої обробки міді, зокрема від зеренної структури, що формується внаслідок термічного або механічного впливу [4, 5]. При цьому, кількісне дослідження цього впливу за умов контрольованого ізотермічного відпалу залишається недостатньо вивченим.

У дослідженнях багатокомпонентних систем Cu-Ni-Sn , Cu-Sn-Zn показано, що структурні дефекти, домішки та міжфазні прошарки істотно впливають на морфологію інтерметалевих фаз та ймовірність формування пор [6, 7, 10, 11]. Зокрема, моделі росту пор, розвинені у роботах [8], враховують асиметрію дифузії та вплив мікроструктури підложки на механізм пороутворення.

SMAT-обробка (Surface Mechanical Attrition Treatment) є ефективним способом модифікації поверхні металів, що призводить до формування дрібнозернистої поверхневої структури, збільшення площі міжзеренних меж та підвищення щільності дефектів [1-3]. Це, у свою чергу, може впливати на кінетику росту інтерметалевих фаз і впливати на зміну механізмів масоперенесення.

Метою даної роботи є експериментальне дослідження впливу попередньої SMAT-обробки мідної підложки на ріст фази Cu_3Sn та формування мікропор під час реакційної дифузії у системі Cu-Sn.

2. Постановка експерименту

У якості матеріалу для підложок використовувалася технічно чиста мідь товщиною 3 мм. Зразки виготовляли у формі пластин розмірами 5 мм × 10 мм. Було підготовлено три серії мідних зразків:

- Необроблені зразки – контрольна група, поверхня яких не зазнавала попередньої термічної або механічної обробки.
- Зразки після рекристалізаційного відпалу – піддавалися термообробці при температурі 700 °C протягом 5 годин для формування рекристалізованої мікроструктури.
- Зразки після SMAT-обробки. Зразки після рекристалізаційного відпалу піддавалися обробці протягом 10 хвилин з використанням спеціального ультразвукового пристрою (див. [1, 2]) для формування дрібнозернистого поверхневого шару шляхом ударної дії сталевих кульок.

Перед нанесенням олова всі зразки піддавалися механічному поліруванню та електролітичному очищенню для забезпечення однакової чистоти поверхні. Підготовка дифузійних пар Cu-Sn здійснювалася шляхом нанесення прошарку олова на мідну підложку. Для цього мідну пластину занурювали у розігрітий до 350 °C флюс, витримували протягом 2 хвилин, після чого на її поверхню накладали пластину олова. Температура процесу контролювалася за допомогою термопари та електронного термометра.

Після плавлення олова та формування покриття зразки дифузійних пар одразу охолоджували до кімнатної температури, промивали спиртом для видалення залишків флюсу та висушували.

Для реалізації реакційної дифузії з утворенням фаз Cu_3Sn та Cu_6Sn_5 зразки піддавали ізотермічному відпалу при температурі 230 °C протягом 48 годин в атмосфері аргону.

3. Обробка експериментальних результатів

Підготовлені мікрошліфи поперечних перерізів дифузійних пар Cu-Sn, з різними типами мідної підложки, після ізотермічного відпалу досліджувалися за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM). Для аналізу використовували зображення, отримані у режимі зворотно розсіяних електронів (BSE). Морфологію фаз та пор аналізували на основі серії мікрофотографій, попередньо оброблених за допомогою програмного забезпечення Adobe Photoshop для візуального виділення областей фази Cu_3Sn та окремо пор у її структурі. Виділення областей пор і інтерметалевих фаз здійснювалося за допомогою інструменту «Polygonal Lasso Tool» на основі контрасту. Після виділення контурів, Photoshop автоматично відображає кількість пікселів у межах виділених областей. Таким чином, було визначено ефективну площу фаз Cu_3Sn та відповідних пор у їх межах. Цей метод дозволив порівняти результати для всіх типів мідних підложок в уніфікованих умовах.

На рис. 1 наведено SEM-зображення поперечного перерізу дифузійної пари Cu-Sn з підложкою на основі рекристалізованої міді. На зображенні чітко ідентифікуються чотири послідовні прошарки: мідна підложка, фаза Cu_3Sn , фаза Cu_6Sn_5 та олово. Область фази Cu_3Sn обмежена пунктирною лінією. На рис. 2 показано те саме зображення з виділеними порами у фазі Cu_3Sn . За результатами аналізу зображень визначено ефективну площу фази Cu_3Sn та пор у межах цієї фази. Для даного зразка площа пор становила 347 пікселів, площа самої фази Cu_3Sn – 104350 пікселів, що відповідає пористості близько 0,33 %.

На рис. 3 та рис. 4 наведено аналогічні зображення для зразка з мідною підложкою після SMAT-обробки. За результатами аналізу SEM-зображень площа пор становила 3099 пікселів, а площа фази Cu_3Sn – 111 497 пікселів, що відповідає відносній пористості 2,78 %.

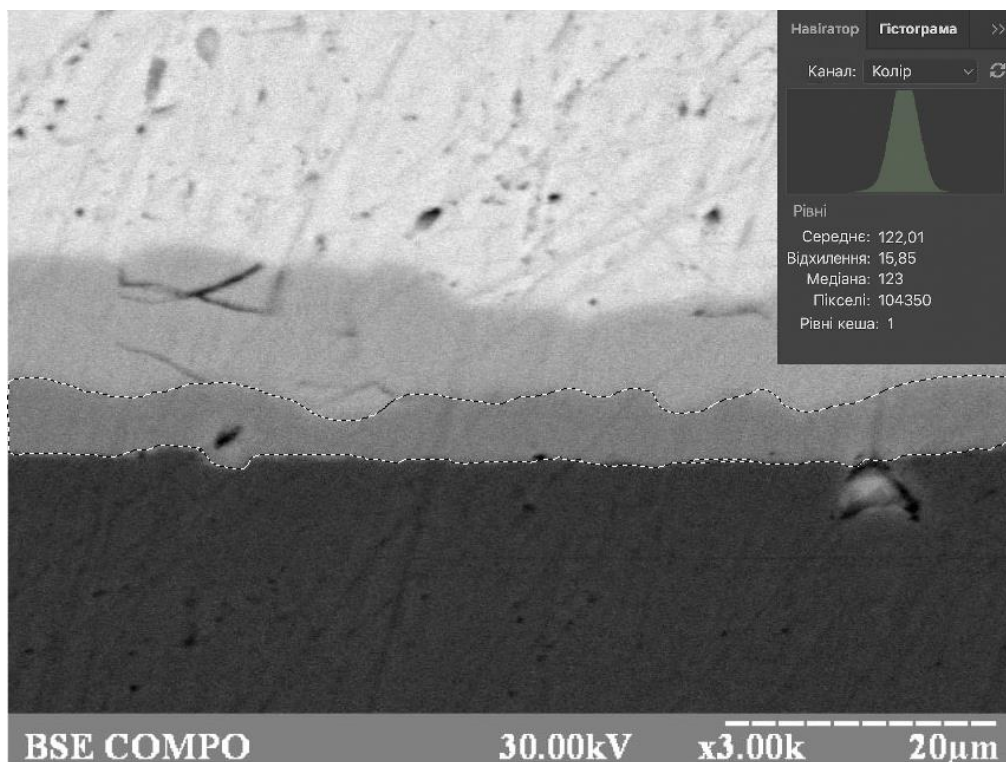


Рис. 1. PEM-зображення поперечного перерізу дифузійної пари Cu-Sn з виділеною фазою Cu_3Sn . Підложка: мідь після рекристалізаційного відпалу.

Fig. 1. SEM image of the cross-section of a Cu-Sn diffusion couple with a distinct Cu_3Sn phase. Substrate: copper after recrystallization annealing.

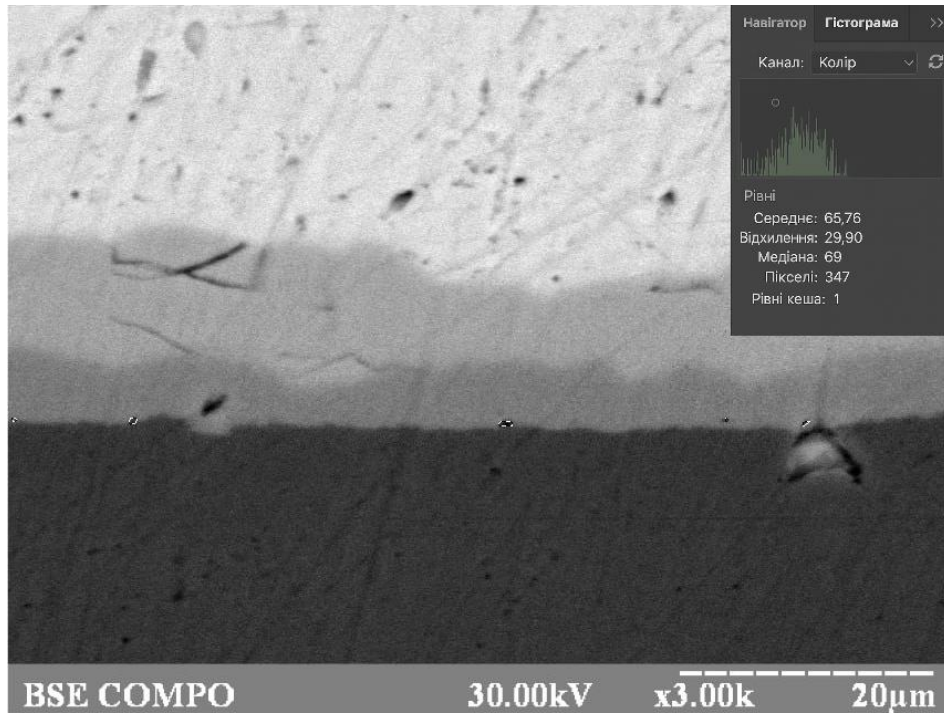


Рис. 2. РЕМ-зображення поперечного перерізу дифузійної пари Cu-Sn з виділеними порами у фазі Cu_3Sn . Підложка: мідь після рекристалізаційного відпалу.
 Fig. 2. SEM image of the cross-section of a Cu-Sn diffusion couple with distinct pores in the Cu_3Sn phase. Substrate: copper after recrystallization annealing.

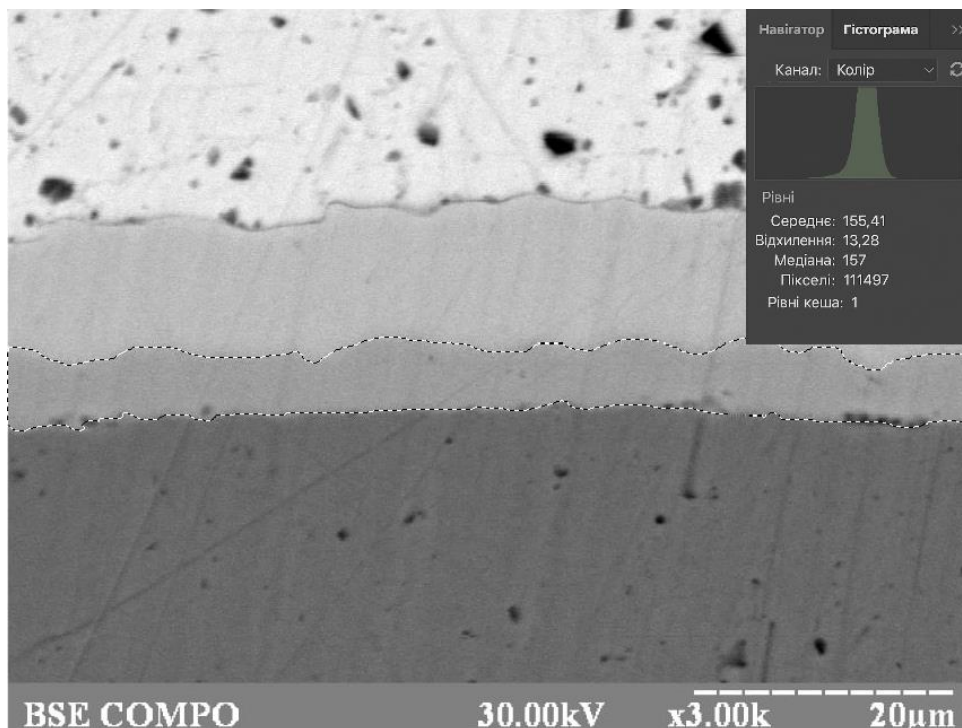


Рис. 3. РЕМ-зображення поперечного перерізу дифузійної пари Cu-Sn з виділеною фазою Cu_3Sn . Підложка: мідь оброблена за SMAT технологією.
 Fig. 3. SEM image of the cross-section of a Cu-Sn diffusion couple with a distinct Cu_3Sn phase. Substrate: copper treated using SMAT technology.

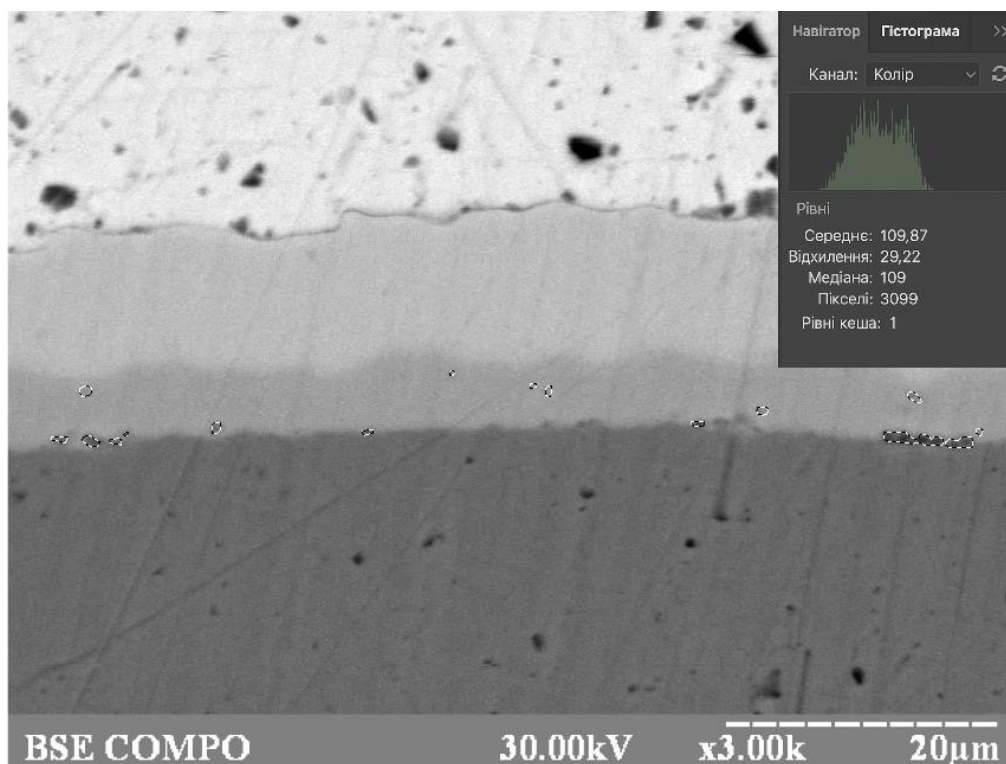


Рис. 4. РЕМ-зображення поперечного перерізу дифузійної пари Cu-Sn з виділеними порами у фазі Cu_3Sn . Підложка: мідь оброблена за SMAT технологією.

Fig. 4. SEM image of the cross-section of a Cu-Sn diffusion couple with distinct pores in the Cu_3Sn phase. Substrate: copper treated using SMAT technology.

Для всіх дослідних зразків, за наведеним вище алгоритмом, було визначено співвідношення площі пор до площі фази у відсотках. Таким чином було отримано наступні результати, частка пор у фазі Cu_3Sn становить: для рекристалізованої міді – 0,23 %, для необробленої міді – 0,35 %, для міді після SMAT-обробки поверхні – 2,77 %. Середні значення розмірів фаз, пор та їх співвідношення представлені у таблиці 1. Слід зазначити, що для всіх зразків, з метою набору статистичних даних, було оброблено серії з 10 зображень для кожного типу зразків.

Таблиця 1. Частка пор у фазі Cu_3Sn
Table 1. Pore fraction in the Cu_3Sn phase

Тип мідної підложки	Середнє значення площі пор у пікселях	Середнє значення площі фази Cu_3Sn у пікселях	Частка пор у фазі Cu_3Sn (%)
Необроблена	371	105358	0,35
Після рекристалізаційного відпалу	243	103678	0,23

Після SMAT-обробки	3112	112156	2,77
--------------------	------	--------	------

4. Обговорення результатів

Отримані експериментальні дані свідчать про те, що попередній стан мікроструктури мідної підложки істотно впливає на формування пористості в інтерметалевій фазі Cu_3Sn під час реакційної дифузії в системі Cu-Sn . Аналіз SEM-зображень показав, що найвищий рівень пористості (2,77 %) спостерігається у зразках із поверхнею, обробленою методом SMAT, тоді як у зразках після рекристалізаційного відпалу цей показник становить лише 0,23 %.

Підвищене пороутворення в зразках, оброблених за технологією SMAT, можна пояснити низкою факторів:

- Збільшення площі міжзеренних меж, спричинене подрібненням зерен у поверхневому шарі, підвищує швидкість дифузії. У результаті відбувається пришвидшення дифузії атомів міді у бік олова, що призводить до асиметричної дифузії та формування пор за механізмом Кіркендалла [6, 8].

- SMAT-обробка зумовлює підвищену щільність дефектів кристалічної решітки, зокрема дислокацій і вакансій, які функціонують як шляхи швидкої дифузії [1, 2]. Це пришвидшує ріст фаз та сприяє локальному накопиченню пор.

- Зразки після рекристалізаційного відпалу характеризуються більшими розмірами зерен і меншою концентрацією дефектів, що пояснює зменшення пористості фази Cu_3Sn .

Отримані результати узгоджуються з відомими моделями росту міжфазних прошарків і пороутворення в бінарних системах [7, 8], згідно з якими швидкість росту інтерметалевих фаз та утворення пустот залежать від мікроструктури підложки, домішок, наявності внутрішніх меж і анізотропії дифузії.

Важливо зазначити, що наявність пор у фазі Cu_3Sn не лише погіршує механічну цілісність паяного з'єднання, а й може знижувати його електропровідність, що критично для мікро- та наноелектронних застосувань. Таким чином, контроль попередньої обробки підложки є важливим інструментом інженерії інтерфейсів у мікроелектроніці.

Порівняння з літературними даними [6, 9-11] підтверджує, що пороутворення є результатом асиметричного дифузійного процесу, активізованого змінами мікроструктури підложки. Кількісна оцінка впливу SMAT-методу на пористість фази Cu_3Sn , отримана у даній роботі, може бути використана для подальшого дослідження процесів реакційної дифузії в системах на основі Cu-Sn .

Висновки

Структура мідної підложки суттєво впливає на пористість інтерметалевої фази Cu_3Sn , яка формується під час реакційної дифузії у системі Cu-Sn . Зокрема, попередня обробка поверхні впливає на механізм масопереносу та умови росту фаз. Найменший рівень пористості (0,23 %) зафіксовано у зразках з рекристалізованою міддю, що пояснюється зменшеною щільністю дефектів і більшим розміром зерен. Для необробленої міді цей показник становить 0,35 %, а для підложки, обробленої за технологією SMAT – 2,77 %. Високий рівень пористості після SMAT-обробки підложки зумовлений подрібненням зерен, збільшенням площі міжзеренних меж та накопиченням дефектів.

Отримані результати можуть бути використані при розробці технологій формування з'єднань у мікро- та наноелектроніці, а також у подальших дослідженнях

процесів реакційної дифузії у системі Cu-Sn. Наявність пор у фазі Cu_3Sn може істотно змінити експлуатаційні властивості паяного з'єднання – зменшити його механічну міцність і електропровідність. Вплив на структуру підложки на етапі підготовки до нанесення припою є одним із засобом інженерії інтерфейсів у мікроелектроніці.

Список використаної літератури:

1. Дерев'янюк С. І., Морозович В. В., Красовський Т. А., Ляшенко Ю. О. Вплив обробки поверхні за технологією SMAT на механічні властивості поверхневих шарів міді // Вісник Черкаського університету. Серія: Фізико-математичні науки. – 2019, № 1. – С. 60-68. – Режим доступу: <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2019-1-60-68>
2. Тютенко В. М., Морозович В. В., Дідук В. А., Колінько С. О., Ляшенко Ю. О. Вплив SMAT обробки на структуру електроосаджених в стаціонарному, реверсному та стохастичному режимах прошарків міді // Вісник Черкаського університету. Серія: Фізико-математичні науки. – 2017. – № 1. – С. 63-78. – Режим доступу: <https://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2334/2406>
3. Приходько В. І. та ін. Створення ультразвукового обладнання для зміцнення та релаксаційної обробки зварних конструкцій у вагонобудуванні // Наука та інновації. – 2014. – Т. 10, № 1. – С. 5–17. – Режим доступу: <https://doi.org/10.15407/scin10.01.005>
4. Татарчук Є. В., Галат І. Г. Вплив розміру зерен міді на швидкість росту прошарку проміжних фаз у дифузійній парі Cu-Sn // Вісник Черкаського університету. Серія: Фізико-математичні науки. – 2015. – № 1. – С. 35-39. – Режим доступу: <https://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/681/702>
5. Татарчук Є. В. Вплив товщини прошарку нікелю на ріст фаз у системі Cu-Ni-Sn при ізотермічному відпалі // Вісник Черкаського університету. Серія: Фізико-математичні науки. – 2020. – № 1. – С. 59-64. – Режим доступу: <https://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/4226/4492>
6. Wang S. J., Liu C. Y. Study of interaction between Cu-Sn and Ni-Sn interfacial reactions by Ni-Sn3.5Ag-Cu sandwich structure // Journal of Electronic Materials. – 2003. – Vol. 32, No. 11. – P. 1303-1309. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11664-003-0027-0>
7. Baheti V. A. et al. 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. – 2017. – Vol. 131. – P. 260-270. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.068>
8. Turlo V. V., Gusak A. M., Tu K. N. Model of phase separation and of morphology evolution in two-phase alloy // Philosophical Magazine. – 2013. – Vol. 93, No. 16. – P. 2013-2025. – Режим доступу: <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2012.747011>
9. Yu C. et al. Effect of deposit thickness during electroplating on Kirkendall voiding at Sn/Cu joints // Materials Letters. – 2014. – Vol. 128. – P. 9-11. – Режим доступу: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.091>
10. Liu Y. et al. Ultra-thin intermetallic compound formation in microbump technology by the control of a low Zn concentration in solder // Materialia. – 2020. – Vol. 12. – Art. 100791. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100791>
11. Yang S. C. et al. Strong Zn concentration effect on the soldering reactions between Sn-based solders and Cu // Journal of Materials Research. – 2006. – Vol. 21, No. 10. – P. 2436-2439. – Режим доступу: <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2006.0320>

References

1. Derevianko S. I., Morozovych V. V., Krasovskiy T. A., Lyashenko Yu. O. The effect of surface treatment on high-frequency smat technology on the mechanical properties of surface copper // *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*. –

- 2019, № 1. – P. 60-68. – Retrieved from: <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2019-1-60-68>
2. Tiutenko V. M., Morozovych V. V., Diduk V. A., Kolinko S. O., Lyashenko Yu. O. The influence of SMAT processing on microstructure of copper films electroplated in steady-state, reversed impulse and stochastic regimes // *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*. – 2017. – № 1. – P. 63-78. – Retrieved from: <https://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2334/2406>
 3. Prykhodko V.I. et al. Creation of Ultrasonic Equipment for Strengthening and Relaxation Treatment of the Welded Constructions in Carriage Building // *Science and Innovation*. – 2014. – V. 10, № 1. – P. 5-17. – Retrieved from: <https://doi.org/10.15407/scin10.01.005>
 4. Tatarchuk E.V., Galat I.G. The grain size effect on phase growth rate in the Cu-Sn system // *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*. – 2015. – № 1. – P. 35-39. – Retrieved from: <https://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/681/702>
 5. Tatarchuk Y. V. Influence of nickel layer thickness on phase growth in Cu-Ni-Sn system during isothermal annealing // *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*. – 2020. – № 1. – P. 59-64. – Retrieved from: <https://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/4226/4492>
 6. Wang S. J., Liu C. Y. Study of interaction between Cu-Sn and Ni-Sn interfacial reactions by Ni-Sn3.5Ag-Cu sandwich structure // *Journal of Electronic Materials*. – 2003. – Vol. 32, No. 11. – P. 1303-1309. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1007/s11664-003-0027-0>
 7. Baheti V. A. et al. 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*. – 2017. – Vol. 131. – P. 260-270. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.068>
 8. Turlo V. V., Gusak A. M., Tu K. N. Model of phase separation and of morphology evolution in two-phase alloy // *Philosophical Magazine*. – 2013. – Vol. 93, No. 16. – P. 2013-2025. – Retrieved from: <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2012.747011>
 9. Yu C. et al. Effect of deposit thickness during electroplating on Kirkendall voiding at Sn/Cu joints // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 128. – P. 9-11. – Retrieved from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.091>
 10. Liu Y. et al. Ultra-thin intermetallic compound formation in microbump technology by the control of a low Zn concentration in solder // *Materialia*. – 2020. – Vol. 12. – Art. 100791. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100791>
 11. Yang S. C. et al. Strong Zn concentration effect on the soldering reactions between Sn-based solders and Cu // *Journal of Materials Research*. – 2006. – Vol. 21, No. 10. – P. 2436-2439. – Retrieved from: <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2006.0320>

YE. V. TATARCHUK

PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine
etatar@ukr.net

M. O. PASICHNYY

PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor,
Head of the Department of Physics
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine
pasichnyy@ukr.net

**INFLUENCE OF COPPER SUBSTRATE TREATMENT ON THE POROSITY
OF THE Cu_3Sn INTERMETALLIC PHASE DURING REACTIVE
DIFFUSION IN THE Cu-Sn SYSTEM**

DOI: 10.31651/2076-5851-2024-58-67

PACS: 66.30.-h, 68.35.Fx, 64.70.dm,
81.05.Bx, 81.30.Bx

This paper presents a comprehensive experimental investigation into the influence of copper substrate surface preparation on the porosity and microstructure of the intermetallic Cu_3Sn phase formed during reactive diffusion in the Cu-Sn binary system. The motivation for this study stems from the growing importance of solder joint reliability in microelectronics, where the formation of intermetallic phases at the Cu-Sn interface – particularly Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 – plays a critical role in determining the mechanical strength and electrical conductivity of connections. One of the key degradation mechanisms in these intermetallic layers is the formation of Kirkendall voids, especially within the Cu_3Sn phase, which can significantly impair device performance.

Three different types of copper substrate preparation were considered: (1) untreated copper, (2) copper subjected to recrystallization annealing at 700 °C for 5 hours, and (3) copper processed using Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT), which introduces a nanocrystalline surface structure by high-energy mechanical impacts. The SMAT process is known to produce a high density of lattice defects, increase grain boundary area, and thus alter diffusion behavior during intermetallic phase formation.

To simulate soldering conditions, tin layers were applied to each type of copper substrate, and the resulting diffusion couples were subjected to isothermal annealing at 230 °C for 48 hours in an argon atmosphere. The morphology and phase composition of the diffusion zones were characterized using scanning electron microscopy (SEM). To quantify porosity in the Cu_3Sn phase, SEM images were analyzed using Adobe Photoshop. The Cu_3Sn regions and pores were manually highlighted using the Polygonal Lasso Tool, and the pixel area of each was measured to compute relative porosity.

The results demonstrate a clear dependence of Cu_3Sn porosity on the initial microstructure of the copper substrate. The SMAT-treated samples exhibited the highest average porosity in the Cu_3Sn layer (2.77 %), compared to the annealed (0.23 %) and untreated (0.35 %) samples. These findings indicate that SMAT treatment significantly enhances porosity formation, which can be attributed to accelerated copper diffusion and increased defect density facilitating Kirkendall void formation. This observation aligns with existing diffusion models that predict enhanced vacancy flux and void nucleation in systems with asymmetric interdiffusion and fine-grained microstructures.

The increased porosity in SMAT-treated substrates, while indicative of intensified diffusion activity, poses challenges for the mechanical and electrical performance of solder joints. Therefore, careful control over substrate pre-treatment is essential for optimizing interfacial integrity in electronic packaging.

This study provides a detailed quantitative comparison of porosity levels under controlled experimental conditions and highlights the critical role of substrate surface engineering in reactive diffusion processes. The insights gained here can be applied to improve manufacturing technologies for micro- and nanoelectronic devices, particularly in the context of flip-chip and BGA solder joint formation.

Keywords: Cu-Sn system, Cu_3Sn phase, reactive diffusion, porosity, SMAT, solder joints.

*Одержано редакцією 09.10.2024
Прийнято до друку 13.11.2024*