

ORCID: 0000-0001-5885-2079

Є. В. ТАТАРЧУК

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

ORCID: 0000-0003-1555-3831

Н. В. СТОРОЖУК

кандидат фізико-математичних наук, доцент,
доцент кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна,
nadushenka@vu.cdu.edu.ua

ORCID: 0009-0009-4425-7362

О. В. ЛИСЕНКО

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна,
slysenko376@gmail.com

DOI: 10.31651/2076-5851-2025-80-92

PACS 66.30.Ny, 68.35.Fx, 81.40.Ef, 85.40.Ls

**ВПЛИВ РОЗМІРУ ЗЕРНА МІДНОЇ ПІДКЛАДКИ НА КІНЕТИКУ
ФОРМУВАННЯ ТА МОРФОЛОГІЮ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ФАЗ У СИСТЕМІ
CU–SN**

З'єднання у системі Cu–Sn є ключовим елементом у технології виготовлення мікросхем сучасної мікроелектроніки. На межі контакту міді та олова під час процесів пайки і подальшої експлуатації формуються інтерметалічні фази Cu_3Sn і Cu_6Sn_5 . Формування сполуки Cu_6Sn_5 стає першим етапом створення металургійного контакту між міддю та припоєм. Її утворення є термодинамічно і кінетично більш сприятливим на початкових стадіях реакційної дифузії. Проте внаслідок тривалої термічної витримки ця фаза трансформується у голкоподібні структури, що спричиняє крихкість і знижує міцність контакту. Подальший розвиток інтерфейсу призводить до появи фази Cu_3Sn , яка характеризується вищою схильністю до руйнування, ніж Cu_6Sn_5 . У її структурі формується пористість та зароджуються мікротріщини, що зрештою спричиняє деградацію та руйнування паяних контактів. У дослідженні проаналізовано, як вихідна мікроструктура мідної основи впливає на швидкість розростання інтерметалідів Cu_3Sn та Cu_6Sn_5 під час витримки при 250°C . Для експерименту були виготовлені підкладки з міді із середніми розмірами зерен 68,6 мкм та 121,3 мкм, на які наносили чисте рідке олово. Після цього проводили ізотермічні відпали тривалістю 15, 30, 45 та 60 хв, а товщину дифузійних шарів визначали методом металографічних досліджень. За результатами аналізу встановлено, що початковий розмір зерен міді суттєво впливає на швидкість росту інтерметалідних фаз $Cu_3Sn+Cu_6Sn_5$: зі збільшенням розміру зерна спостерігається зниження інтенсивності їх формування. Крім того, проведено аналіз еволюції морфології зерен інтерметалідних фаз у часі, що дозволило виявити закономірності їх структурних перетворень.

Ключові слова: реакційна дифузія, кінетика росту, міжзеренні межі, рекристалізація, ріст інтерметалідного прошарку, ізотермічний відпал.

1. Вступ

Паяння є одним із ключових технологічних процесів, що широко застосовується для формування електричних з'єднань у мікроелектроніці. З'єднання на основі системи Cu–Sn відіграють ключову роль у технології виготовлення мікросхем сучасної мікроелектроніки. Завдяки відносно низькій температурі плавлення основним компонентом більшості припоїв виступає олово, тоді як мідь, яка характеризується високою електропровідністю, використовується як матеріал друкованих плат, електродвигунів і трансформаторів. У разі нагрівання системи Cu–Sn між мідною підкладкою та олов'яним припоєм відбувається реакційна дифузія, що супроводжується утворенням інтерметалідних фаз Cu_6Sn_5 та Cu_3Sn [1–3]. Першою формуються фаза Cu_6Sn_5 , яка забезпечує металургійне з'єднання між припоєм і основою. Однак у процесі подальшого старіння її морфологія змінюється на голкоподібну, що спричиняє зниження механічної міцності з'єднання. Після цього розпочинається ріст більш крихкої фази Cu_3Sn , яка схильна до утворення пор і мікротріщин, що значно підвищує ризик передчасного руйнування паяних контактів.

У представлений роботі досліджено вплив початкової морфології мідної підкладки на кінетику росту інтерметалічних фаз Cu_3Sn та Cu_6Sn_5 під час ізотермічного відпалу за температури 250°C . Для дослідження було виготовлено мідні підкладки з різним середнім розміром зерен – 68,6 мкм та 121,3 мкм. На поверхню підкладок наносили чисте рідке олово, після чого проводили ізотермічні відпали тривалістю від 15 до 60 хв, з кроком дискретизації 15хв. Товщину сформованих інтерметалідних шарів визначали методом металографічного аналізу.

2. Методика експериментального дослідження

2.1. Виготовлення підкладок міді з різними розмірами зерен

Для проведення експерименту використовувалась чиста мідь (99,9%), товщина пластини складала 3 мм. Дослідні зразки міді (підкладки) виготовлялись у вигляді пластин, лінійними розмірами 5 мм × 10 мм. Частина підкладок піддавалась деформації на спеціальній ударній установці з метою подрібнення зерен міді. Підкладки з подрібненою структурою зерен поміщали в силітову піч на 10-15 хвилин, щоб зняти мікронапруги після удару. Інші виготовлені підкладки піддавали рекристалізаційному відпалу при температурі 700°C протягом 7 годин з метою збільшення зерен міді. Процес термічної обробки в обох випадках відбувався в атмосфері аргону.

Виготовлені підкладки шліфували у водному середовищі абразивним папером із зернистістю від 60 до 3000 одиниць (розмір зерна останньої становив 7–10 мкм відповідно до ГОСТ 3647). Надалі зразки полірували з використанням алмазної пасти з розміром зерна 0,5 мкм (фракції 0/0,5 мкм). Очищення пластинок від алмазної пасти відбувалось ретельним промиванням їх під проточною водою та промиванням їх спиртом. Для виявлення мікроструктури міді (див. рис. 1.) використовувалися травники з наступним початковим складом: 10 мл H_2O_2 (3%) та 10 мл NH_3 (10%).

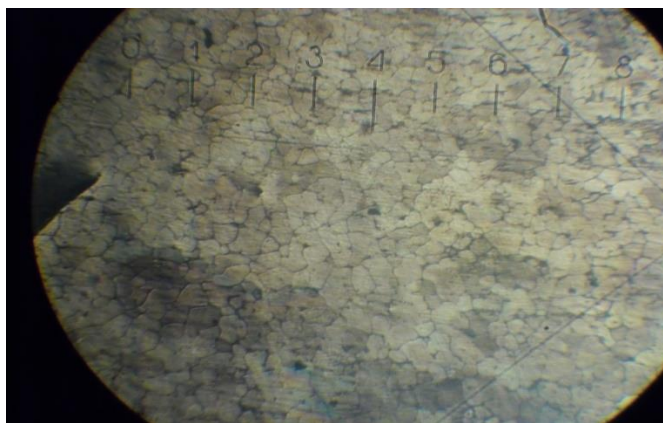


Рис. 1. Поверхня міді з подрібленою структурою. Час травлення даного зразка 120 с. Збільшення 488х.

Fig. 1. Surface of copper with a refined structure. Etching time: 120 s. Magnification: 488x.

2.2. Вимірювання середнього розміру зерен на поверхні зразків

Вимірювання середнього розміру зерен проводилось з допомогою графічного редактора GIMP.

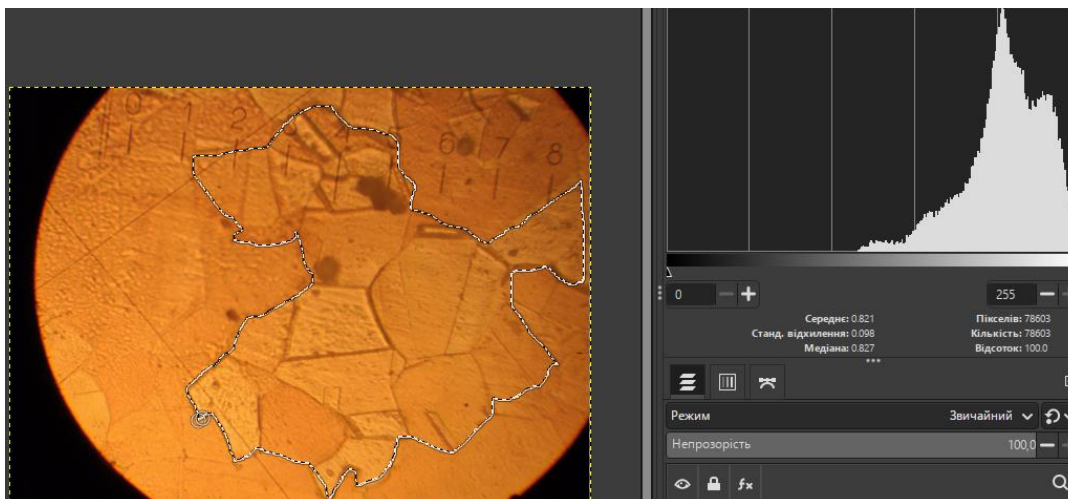


Рис. 2. Мікрошліф обробленої поверхні міді з виділеними зернами в програмі GIMP.

Fig 2. Microsection of the treated copper surface with grains outlined using GIMP software.

За допомогою функції «Вільний вибір» на знімку мікроструктури обводилась область з чітко виразними зернами (див. рис. 2). Далі за допомогою меню «Гістограма» виводилось віконце з площею виділеної області, вираженою в пікселях (в нашому випадку $S=78603$). На кожному досліджуваному фото заходиться шкала приладу ПМТ – 3 (див. рис 3.), відстань між двома сусідніми поділками якої складає для даного випадку $L=90$ мкм (залежить від збільшення мікроскопу при якому було отримане фото).

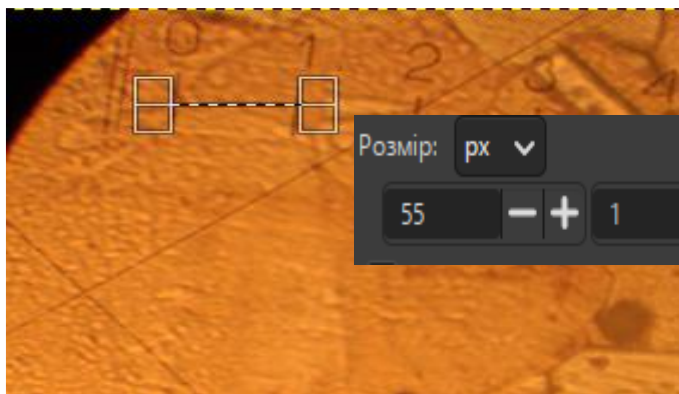


Рис. 3. Відстань між сусідніми поділками приладу ПМТ-3 (у пікселях).
 Fig. 3. Distance between adjacent scale divisions of the PMT-3 device (in pixels).

За допомогою інструменту «Прямокутна область» знаходили кількість пікселів, яка припадає на 1 поділку шкали приладу ПМТ – 3 (див. рис. 3). В даному випадку $K=55$ пікселів. Розмір зерна обраховувався за формулою:

$$d = 2 \sqrt{\frac{S L^2}{N K^2 \pi}},$$

де $N=21$ – кількість зерен у виділеній області.

За результатами проведених розрахунків встановлено, що середній розмір подрібнених зерен становить 68,6 мкм, тоді як середній розмір рекристалізованих зерен дорівнює 121,3 мкм.

2.3. Виготовлення досліджуваного зразка

Щоб отримати олов'яні пластини з товщиною олова 0.25 мм, олов'яну заготовку стискували гідравлічним пресом між двома мідними пластинами, для того щоб під час стиснення в неї не потрапили частинки іншого матеріалу (наприклад сталі з якої зроблений прес).

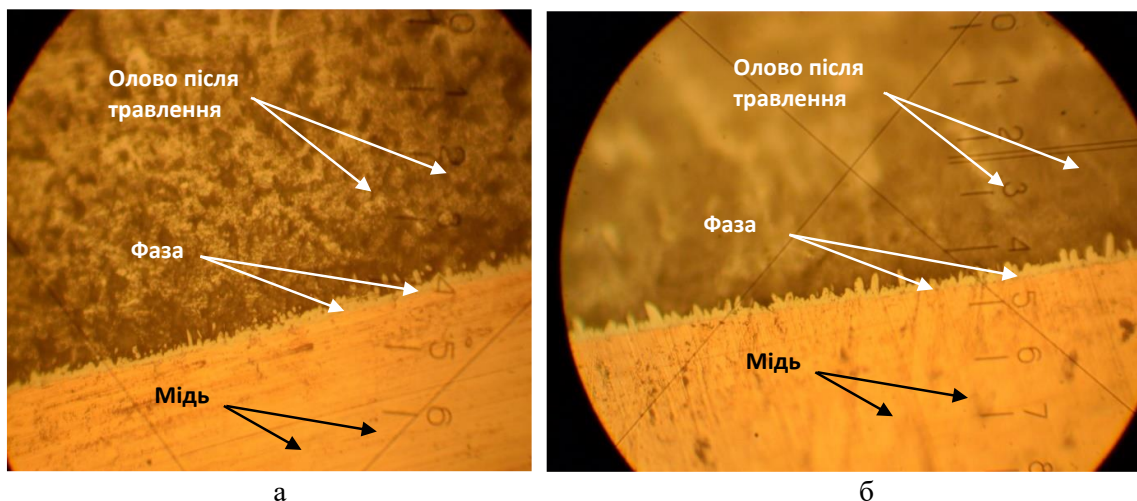
З'єднання олов'яної та на мідної пластин відбувалось в киплячому флюсі. На плитку, яка джерелом напруги нагрівалась до 228-232 °С, ставили фарфоровий резервуар з флюсом. Температура в системі вимірювалась і регулювалась за допомогою термопари і електронного тестера. При вказаній температурі флюс знаходився в рідкому стані. Спочатку у флюс занурювалась мідна пластина, час травлення у флюсі 2 хвилини. Потім на мідну пластину, яка знаходилась в посудині клали виготовлену пластину олова, щоб утворити контакт. Після того, як олово плавилось і утворювало краплину на поверхні мідної пластини, пластина витягувалась з резервуару за допомогою пінцету і охолоджувалась. Після охолодження зразки промивалися від флюсу спиртом. За методикою, описаною вище, полірувалась торцева сторона зразка і надалі відбувалось травлення торцевої поверхні зразка.

Для мікротравлення шліфа використано травник з таким складом: 5 мл HCl +95 мл H₂O. Травлення відбувалось шляхом опускання пластинки в травник на 2 хвилини. Даний травник призначений для травлення поверхні зерен олова. Це зумовило потемніння олова, завдяки чому структура міді, олова та окремих фаз стала чітко видимою.

3. Результати досліджень та їх аналіз

Зразки з різною зернистістю підкладки міді одночасно відпалювали при температурі 250°C. Відпал відбувався в силітовій печі в атмосфері аргону. Інтервал відпалу складав: 15 хв, 30 хв, 45 хв та 1 година. Після кожного часового інтервалу зразки охолоджували у воді, їхню торцеву поверхню готували згідно з методикою, описаною в розділі 2.3, та робили фотофіксацію мікроструктури. Вивчення мікроструктури системи Cu–Sn здійснювалося за допомогою металографічного мікроскопа ПМТ-3. Товщина фази вимірювалася у центральній частині кожного зразка декілька разів у різних місцях. Знімки зразка з зернистістю підкладки 68,6 мкм представлені на рисунку 4.

Досліджувалась кінетика росту загальної товщини прошарків фаз Cu_3Sn і Cu_6Sn_5 для зразків з підкладками різної зернистості та середнім розміром зерен 68,6 мкм та 121,3 мкм. В нашому випадку середня товщина фазового прошарку може бути обчислена за зображенням мікрошліфа дифузійної зони як відношення її площі до ширини. Обрахунок площі фаз проводився за методикою, представленою в розділі 2.2 за допомогою графічного редактора GIMP. Слід зазначити, що під час розрахунку площі фаз для зразків із часом відпалу 45 та 60 хвилин не враховували частинки, що спостерігаються на мікрофотографіях як окремі, ізольовані в об'ємі "острівці". Реакційна дифузія за температури 250°C відбувається на межі розділу рідкої та твердої фаз (Liquid/Solid). У пересиченому міддю рідкому олові поблизу твердої поверхні під час охолодження утворюються ізольовані виділення фаз $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$. Крім того, як свідчать мікрофотографії, після 45 та 60 хвилин ізотермічного відпалу частина сформованого шару відокремлюється від основного масиву. Такі фрагменти не бралися до уваги при визначенні сумарної площі фазових прошарків. Отримані результати залежності товщини фази від часу відпалу наведено у таблиці 1.



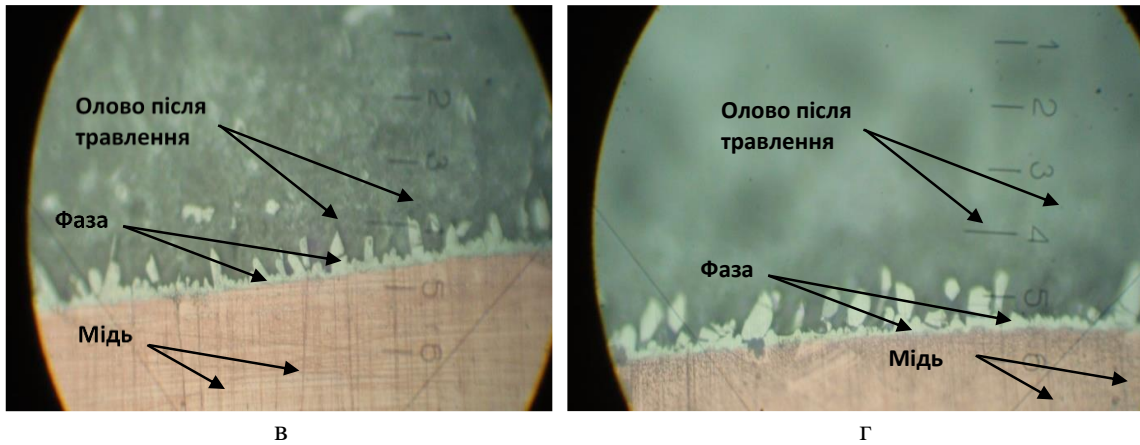


Рис. 4. Мікрошліф з зображенням фаз $\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ при ізотермічному відпалі 250°C із часом відпалу: а) 15хв, б) 30хв, в) 45хв, г) 60 хв. (зразки з зернистістю підкладки $d=68,6$ мкм)

Fig. 4. Microsection showing $\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ phases during isothermal annealing at 250°C with varying annealing times: а) 15 min, б) 30 min, в) 45 min, г) 60 min (substrate grain size $d=68,6$ μm).

Таблиця 1. Залежність товщини фази від часу відпалу
Table 1. Dependence of phase thickness on annealing time

Час відпалу (хв)	Для зразків на підкладках з розміром зерен 121,3 мкм	Для зразків на підкладках з розміром зерен 68,6 мкм
	Середній розмір зерен (мкм)	
	15	3,45
30	5,035	6,449
45	6,351	8,25
60	7,234	9,22

Отримані результати показують, що через 60 хвилин відпалу товщина фази у зразку з мідною підкладкою 68,6 мкм більша, ніж у зразку з мідною підкладкою 121,3 мкм. Дифузія в даній системі відбувається як через об'єм, так і по межі зерен. Швидкість дифузії вздовж меж зерен є значно вищою порівняно з дифузією через об'єм кристалічної ґратки, що зумовлено вищою рухливістю атомів у дефектних зонах [4, 5]: коефіцієнт зернограничної дифузії міді на 4-6 порядків перевищує коефіцієнт об'ємної дифузії

Переважаання зернограничної дифузії над об'ємною при заданій температурі (250°C) пояснюється тим, що межі зерен є областями з підвищеною концентрацією структурних дефектів та вільного об'єму. Це знижує енергію активації дифузійних стрибків атомів. Згідно з емпіричним правилом, при температурах нижче від температури плавлення ($T < 0,5 T_{пл}$), основний внесок у масоперенесення забезпечують саме канали прискореної дифузії – межі зерен та дислокації. Для міді температура 250°C

є відносно низькою ($T \approx 0,38 T_{nl}$), що зумовлює «заморожування» об'ємної дифузії та активізацію зернограничних потоків.

В підкладці з меншим розміром зерна міді меж зерен буде більше, отже дифузійний процес відбувається швидше.

Відповідно даним таблиці 1, побудовано графіки залежностей розмірів товщин фаз від часу відпалу для зразків з різними підкладками (розмірами зерен 68,6 мкм та 121,3 мкм) (див. Рис. 5а). Конфігурація отриманих кривих для обох зразків апроксимується параболічною кривою. Це доводить той факт, що ріст фаз описується рівнянням типу $x \propto \sqrt{t}$. Отриманий результат є тривіальним. В наукових роботах за даною тематикою [6, 7] представлені аналогічні закономірності для даної системи. На рисунку 5б зображено графік залежності росту ширини фаз від квадратного кореня часу відпалу.

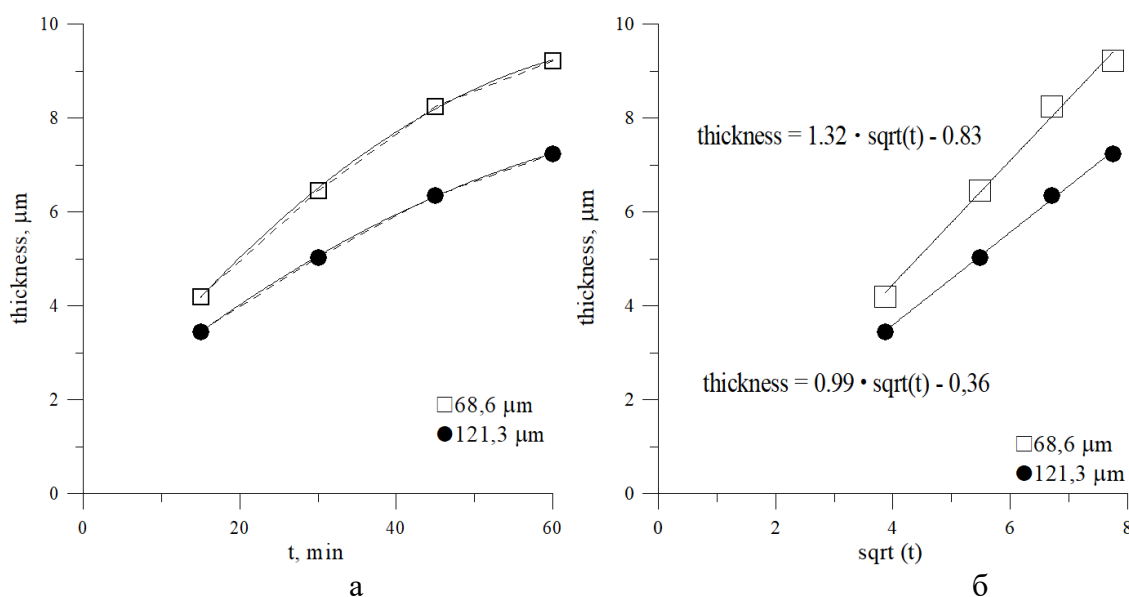


Рис. 5. Залежність товщини фаз $\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ для зразків, виготовлених на підкладках з розмірами зерен 121,3 мкм та 68,6 мкм: а) від часу відпалу, б) від квадратного кореня часу відпалу.

Fig. 5. Thickness dependence of $\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ phases for samples prepared on substrates with grain sizes of 121,3 μm and 68,6 μm as a function of: a) annealing time, б) square root of annealing time.

Коефіцієнт k у рівнянні прямої $\Delta x = k\sqrt{t}$ визначає кутовий коефіцієнт, що характеризує нахил прямої до осі абсцис x . В нашому випадку він є константою швидкості росту фази. Для зразку з підкладкою зернистістю 68,6 мкм константа k рівна 1,32, з зернистістю 121,3 мкм константа $k = 0,9$. За отриманими даними можна зробити висновок, що фази у зразках на підкладці 68,6 мкм ростуть швидше ніж фази у зразках на підкладці розміром 121,3 мкм. Одержані значення константи росту в межах нашого дослідження корелюють із результатами, наведеними в праці авторів [8].

4. Дослідження зміни морфології зерна

Фази Cu_3Sn і Cu_6Sn_5 утворюються внаслідок взаємної дифузії компонентів та характеризуються наявністю зернистої структури, що формується під час твердофазних реакцій (Solid-Solid interaction) за даної температури відпалу (250°C). На мікросліфах такі фази демонструють характерну блокову морфологію, що є результатом

поліедричного характеру вирощування зерен та локальних відмінностей у швидкостях дифузії.

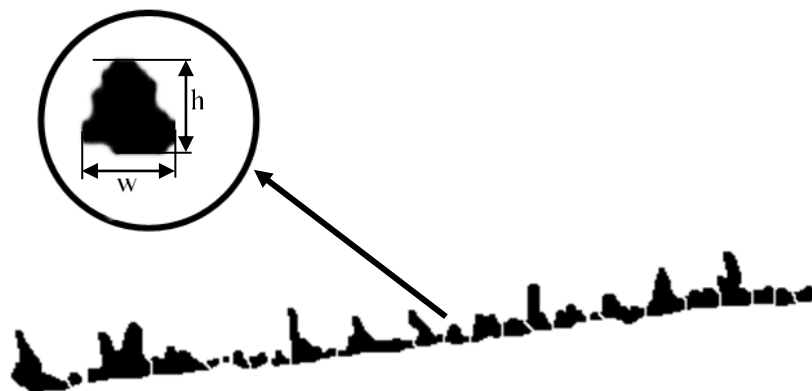


Рис 6. Прошарок фаз $\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ розбитий за допомогою додатку Fiji на блоки для зразку на мідній підложці діаметром 121,3 мкм.

Fig. 6. The $\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ phase layer partitioned into blocks using the Fiji software for a sample on a copper substrate with a grain size of 121,3 μm .

На поперечному шліфі кожна фаза постає у вигляді сукупності блоків неправильної геометричної форми (див. рис. 6). Для аналізу морфології було використано додаток Fiji (ImageJ), що дозволяє виконувати поділ фази на окремі морфологічні області (блоки) на основі контрасту травлення та меж зерен. Передбачається, що **початкова ширина блока на ранніх стадіях відпалу корелює з шириною зерна мідної підкладки**, яка бере участь у процесах рекристалізації та дифузійного заміщення. Такий підхід ґрунтується на добре відомій залежності між розміром зерен у металевій підкладці та характером росту інтерметалевих фаз у системі Cu–Sn [10, 11, 12].

Для мідної підкладки з середнім розміром зерен $d = 121,3$ мкм було проведено кількісний морфометричний аналіз форми блоків у шарі фази. Основним параметром розглянуто відношення ширини до висоти блока – $\left\langle \frac{w}{h} \right\rangle$. Визначення цього параметра дає можливість оцінити анізотропію росту фази в горизонтальному та вертикальному напрямках. Значення $\left\langle \frac{w}{h} \right\rangle$ визначали як площинно-зважене усереднення за формулою:

$$\left\langle \frac{w}{h} \right\rangle = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{w_i}{h_i} \right) A_i}{\sum_{i=1}^N A_i},$$

де w_i , h_i , A_i – ширина, висота та площа i -го блока, N – загальна кількість блоків.

Використання площі блока як вагового коефіцієнта дає змогу зменшити внесок малих блоків у підсумкове середнє значення та уникнути домінування дрібномасштабних об'єктів, що забезпечує репрезентативність вибірки. Процедура морфометричного аналізу була автоматизована за допомогою розробленого Python-коду, що дало змогу обробити великий набір даних і мінімізувати суб'єктивний вплив оператора (див. рис. 7).

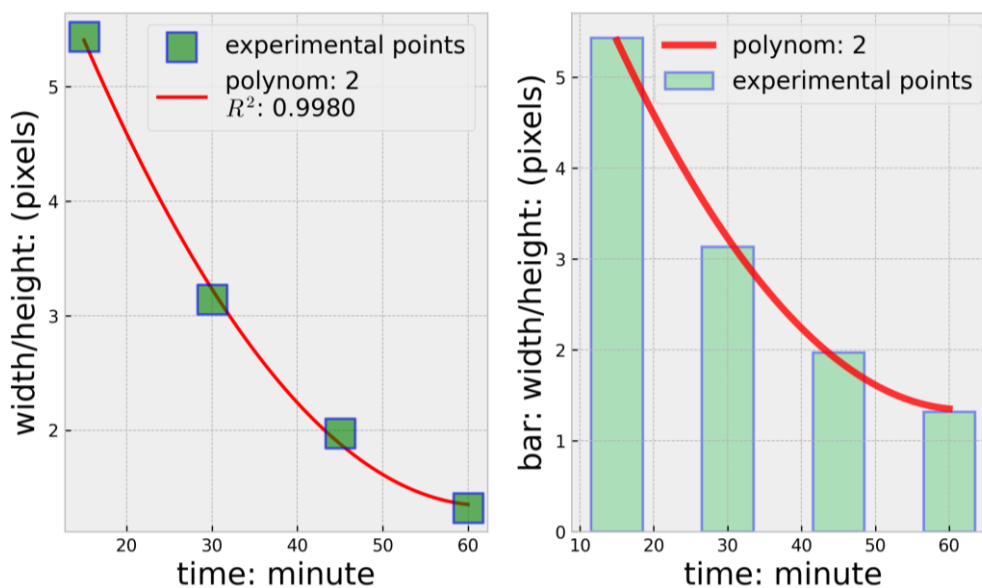


Рис. 7. Залежність відношення $\left\langle \frac{w}{h} \right\rangle$ фаз $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ від часу відпалу для зразків на мідній підложці з діаметром зерен 121,3 мкм.

Fig. 7. The $\left\langle \frac{w}{h} \right\rangle$ aspect ratio of $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ phases as a function of annealing time for samples on a copper substrate with a grain size of 121,3 μm .

Отримані експериментальні дані були апроксимовані поліномом другого ступеня, який найкраще описав експериментальні точки:

$$\left\langle \frac{w}{h} \right\rangle(t) = 0.001826t^2 - 0.2270t + 8.4020,$$

де t – час відпалу.

Визначений коефіцієнт детермінації $R^2 = 0,998$ свідчить про високу якість апроксимації та відповідність полінома експериментальним даним.

Аналіз отриманих графіків (див. рис. 7) показує, що величина $\left\langle \frac{w}{h} \right\rangle$ **МОНОТОННО зменшується** зі збільшенням часу термообробки. Це вказує на переважання вертикального росту інтерметалевих шарів над горизонтальною складовою в зазначені часові інтервали.

При температурі ізотермічного відпалу $T=250^\circ\text{C}$ дифузією в об'ємі зерен можна знехтувати, вона йде лише по рідких каналах і міжзеренних межах. Зменшення співвідношення $\left\langle \frac{w}{h} \right\rangle$ пояснюється тим, що швидкість латерального (поперечного) росту зерен внаслідок їхньої коалесценції є нижчою за швидкість росту середньої висоти фазового прошарку. Подібні ефекти неодноразово описані у літературі, де вказано, що формування блокової структури інтерметалевих фаз визначається конкурентним ростом колоноподібних зерен, орієнтацією дифузійних потоків та часовою стабільністю меж зерен [9, 13].

Таким чином, отримані результати дають підстави стверджувати, що зміна морфології блоків у фазах Cu_3Sn і Cu_6Sn_5 під час ізотермічного відпалу може бути

кількісно описана через параметр $\left\langle \frac{w}{h} \right\rangle$ і має вигляд полінома другого порядку, принаймні для розглянутого нами випадку.

5. Висновки

Експериментально досліджено реакційну дифузію при ізотермічному відпалі ($T=250^\circ\text{C}$) в системі Cu–Sn із підкладками міді різної зернистості (68,6 мкм та 121,3 мкм).

1. Встановлено, що початковий розмір зерен підкладки міді впливає на швидкість утворення інтерметалевих фаз $\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$. З графіку на рисунку 5а видно, що збільшення зерен міді сповільнює ріст фаз Cu_3Sn і Cu_6Sn_5 . Часова залежність росту товщини фази на обох підкладках міді системи Cu–Sn при даній температурі відпалу ($T=250^\circ\text{C}$) має параболічну залежність $\Delta x = k\sqrt{t}$ (див. рис. 5б). Коефіцієнт швидкості росту фаз k , як видно з графіку та обчислень для зразку на підкладці з розмірами зерен 68,6 мкм більший ніж для зразку на підкладці з розміром зерен 121,3 мкм. Це також підтверджує вплив діаметру зерен підкладки міді на швидкість твердофазної реакції (Solid-Solid interaction) та на швидкість росту фаз $\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$.

2. Показано, що зміна морфології блоків у фазах Cu_3Sn і Cu_6Sn_5 , принаймні для розглянутого випадку, може бути кількісно описана параметром $\left\langle \frac{w}{h} \right\rangle$, і має вигляд полінома другого порядку.

Список використаної літератури:

1. Chen C. J. management and interfacial properties in high-power GaN-based light-emitting diodes employing diamond-added Sn-3 wt.% Ag-0.5 wt.% Cu solder as die attach materials / C. J. Chen, C. M. Chen, R. H. Horng, D. S. Wu, J. S. Hong // *Journal of Electronic Materials*. – 2010. – Vol. 39, No. 12. – P. 2618–2626. Режим доступу <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1354-6>
2. Laurila T. Impurity and alloying effects on interfacial reaction layers in Pb-free soldering / T. Laurila, V. Vuorinen, M. Paulasto-Kröckel // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2010. – Vol. 68, No. 1-2. – P. 1–38. Режим доступу <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2009.12.001>
3. Liu T. C. Eliminate Kirkendall voids in solder reactions on nanotwinned copper / T. C. Liu, C. M. Liu, Y. S. Huang, C. Chen, K. N. Tu // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 68, No. 5. – P. 241–244. Режим доступу <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.10.024>
4. Mehrer H. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. / H. Mehrer // Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, – 2007. – 654 p. Режим доступу https://toc.library.ethz.ch/objects/pdf/z01_978-3-540-71486-6_01.pdf
5. Saunders N., Miodownik A. P. The Cu-Sn (copper-tin) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1990. – Vol. 11, No. 3. – P. 278-287. Режим доступу <https://doi.org/10.1007/BF03029299>
6. Chen S. W. Growth kinetics of Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn layers during soldering reaction between molten Sn and solid Cu / S. W. Chen, Y. S. Lai, S. W. Liang // *Journal of Electronic Materials*. – 2006. – Vol. 35, No. 11. – P. 2043–2049. Режим доступу <https://doi.org/10.3390/ma15041451>
7. Turlo V. V. 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, No. 16. – P. 2013–2025. Режим доступу <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.747011>

8. Lee J. Y. Effects of Initial Morphology on Growth Kinetics of Cu₆Sn₅ at SAC305/Cu Interface during Isothermal Aging / J. Y. Lee, C. M. Chen // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, No. 14. – P. 4751. Режим доступу <https://doi.org/10.3390/ma15144751>
9. Tu K. N. *Solder Joint Technology*. – New York: Springer Science & Business Media, 2007. – Vol. 117. – 327 p. Режим доступу <https://ru.scribd.com/document/384731848/King-Ning-Tu-Solder-Joint-Technology-Materials-B-ok-org>
10. Tu K. N. Physics and materials challenges for lead-free solders / K. N. Tu, A. M. Gusak, M. Li // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93, No. 3. – P. 1335–1353. Режим доступу <https://doi.org/10.1063/1.1517165>
11. Gusak A. M. Kinetic theory of flux-driven ripening / A. M. Gusak, K. N. Tu // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66, No. 11. – P. 115403. Режим доступу https://www.researchgate.net/profile/A-Gusak/publication/235565208_Kinetic_theory_of_flux-driven_ripening/links/0deec518a859025bbf000000/Kinetic-theory-of-flux-driven-ripening.pdf (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115403>)
12. Keller J. Mechanical properties of Pb-free SnAg solder joints / J. Keller, D. Baither, U. Wilke, G. Schmitz // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59, No. 7. – P. 2731–2741. Режим доступу <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.01.012>
13. Laurila T. Understanding the growth of interfacial reaction product layers between dissimilar materials / T. Laurila, A. Paul // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2016. – Vol. 41, No. 2. – P. 73–105. Режим доступу <https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1053603>

References:

1. Chen, C. J., Chen, C. M., Horng, R. H., Wu, D. S., & Hong, J. S. (2010). Thermal management and interfacial properties in high-power GaN-based light-emitting diodes... *Journal of Electronic Materials*, 39(12), 2618–2626. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1354-6>
2. Laurila, T., Vuorinen, V., & Paulasto-Kröckel, M. (2010). Impurity and alloying effects on interfacial reaction layers in Pb-free soldering. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 68(1-2), 1–38. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2009.12.001>
3. Liu, T. C., Liu, C. M., Huang, Y. S., Chen, C., & Tu, K. N. (2013). Eliminate Kirkendall voids in solder reactions on nanotwinned copper. *Scripta Materialia*, 68(5), 241–244. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.10.024>
4. Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer Berlin Heidelberg. Retrieved from https://toc.library.ethz.ch/objects/pdf/z01_978-3-540-71486-6_01.pdf
5. Saunders, N., & Miodownik, A. P. (1990). The Cu-Sn (copper-tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 11(3), 278–287. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/BF03029299>
6. Ramli M.I.I., Salleh M.A.A.M., Abdullah M.M.A.B., Zaimi N.S.M., Sandu A.V., Vizureanu P., Rylski A., Amli S.F.M. (2022) Formation and Growth of Intermetallic Compounds in Lead-Free Solder Joints: A Review. *Materials*, 15, 1451. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/ma15041451>
7. 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://doi.org/10.1080/14786435.2012.747011>
8. Lee, J. Y., & Chen, C. M. (2022). Effects of Initial Morphology on Growth Kinetics of Cu₆Sn₅... *Materials*, 15(14), 4751. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/ma15144751>

9. Tu, K. N. (2007). Solder Joint Technology. Springer Science & Business Media. Retrieved from <https://ru.scribd.com/document/384731848/King-Ning-Tu-Solder-Joint-Technology-Materials-B-ok-org>
10. Tu, K. N., Gusak, A. M., & Li, M. (2003). Physics and materials challenges for lead-free solders. *Journal of Applied Physics*, 93(3), 1335-1353. Retrieved from <https://doi.org/10.1063/1.1517165>
11. Gusak, A. M., & Tu, K. N. (2002). Kinetic theory of flux-driven ripening. *Physical Review B*, 66(11), 115403. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/A-Gusak/publication/235565208_Kinetic_theory_of_flux-driven_ripening/links/0deec518a859025bbf000000/Kinetic-theory-of-flux-driven-ripening.pdf (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115403>)
12. Keller, J., Baither, D., Wilke, U., & Schmitz, G. (2011). Mechanical properties of Pb-free SnAg solder joints. *Acta Materialia*, 59(7), 2731-2741. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.01.012>
13. Laurila, T., & Paul, A. (2016). Understanding the growth of interfacial reaction product layers between dissimilar materials. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 41(2), 73-105. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1053603>

YE. V. TATARCHUK

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

N. V. STOROZHUK

PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine
nadushenka@vu.cdu.edu.ua

O. V. LYSENKO

The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine
slysenko376@gmail.com

EFFECT OF COPPER SUBSTRATE GRAIN SIZE ON THE FORMATION KINETICS AND MORPHOLOGY OF INTERMETALLIC PHASES IN THE CU–SN SYSTEM

DOI: 10.31651/2076-5851-2025-80-92

PACS 66.30.Ny, 68.35.Fx, 81.40.Ef, 85.40.Ls

Joints in the Cu–Sn system are a key element in the fabrication technology of modern microelectronic integrated circuits. At the Cu/Sn interface, during soldering and subsequent service, the intermetallic phases Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 are formed. The formation of the Cu_6Sn_5 compound represents the first stage in establishing a metallurgical bond between copper and the solder. Its formation is thermodynamically and kinetically more favorable at the initial stages of reactive diffusion. However, as a result of prolonged thermal exposure, this phase transforms into needle-like structures, which induce brittleness and reduce the mechanical strength of the joint. Further evolution of the interface leads to the formation of the Cu_3Sn phase, which exhibits a higher tendency toward fracture than Cu_6Sn_5 . Porosity develops within

its structure and microcracks nucleate, ultimately causing degradation and failure of soldered joints.

The present study analyzes how the initial microstructure of the copper substrate affects the growth rate of Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 intermetallics during aging at 250°C . For the experiment, copper substrates with average grain sizes of $68.6\ \mu\text{m}$ and $121.3\ \mu\text{m}$ were fabricated, and pure liquid tin was deposited onto their surfaces. Isothermal annealing was then carried out for 15, 30, 45, and 60 minutes. The thickness of the diffusion layers was determined by metallographic analysis. The results show that the initial copper grain size significantly influences the growth rate of the $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ intermetallic phases: an increase in grain size leads to a decrease in the intensity of their formation. In addition, the time-dependent evolution of the grain morphology of the intermetallic phases was analyzed, allowing the identification of regularities in their structural transformations.

Soldering is one of the key technological processes widely used to form electrical interconnections in microelectronics. Joints based on the Cu–Sn system play a crucial role in the fabrication of modern microelectronic devices. Due to its relatively low melting temperature, tin serves as the main component of most solders, while copper, characterized by high electrical conductivity, is used as a material for printed circuit boards, electric motors, and transformers.

When the Cu–Sn system is heated, reactive diffusion occurs between the copper substrate and the tin solder, accompanied by the formation of the Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn intermetallic phases [1–3]. The Cu_6Sn_5 phase forms first and provides the metallurgical bonding between the solder and the substrate. However, during subsequent aging its morphology changes to a needle-like form, which reduces the mechanical strength of the joint. Thereafter, the growth of the more brittle Cu_3Sn phase begins. This phase is prone to the formation of pores and microcracks, significantly increasing the risk of premature failure of soldered contacts.

In the present work, the influence of the initial morphology of the copper substrate on the growth kinetics of the Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 intermetallic phases during isothermal annealing at 250°C was investigated. Copper substrates with different average grain sizes – $68.6\ \mu\text{m}$ and $121.3\ \mu\text{m}$ – were prepared. Pure liquid tin was deposited onto the substrate surfaces, followed by isothermal annealing for durations ranging from 15 to 60 minutes, with a 15-minute time step. The thickness of the formed intermetallic layers was determined by metallographic analysis.

As a result of the experimental investigation of reactive diffusion during isothermal annealing ($T = 250^\circ\text{C}$) in the Cu–Sn system with copper substrates of different grain sizes ($68.6\ \mu\text{m}$ and $121.3\ \mu\text{m}$):

It was established that the initial grain size of the copper substrate affects the formation rate of the $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ intermetallic phases. As shown in the graph in Figure 5a, an increase in copper grain size slows down the growth of the Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 phases. The time dependence of the phase thickness growth on both copper substrates in the Cu–Sn system at the given annealing temperature ($T = 250^\circ\text{C}$) follows a parabolic relationship (see Fig. 5b). The growth rate constant k , as determined from the graph and calculations, is higher for the sample with a grain size of $68.6\ \mu\text{m}$ than for the sample with a grain size of $121.3\ \mu\text{m}$. This further confirms the influence of copper grain diameter on the rate of the solid–solid reaction and on the growth kinetics of the $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ phases.

It is shown that the change in block morphology in the Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 phases, at least for the case considered, can be quantitatively described by a parameter that follows a second-order polynomial dependence.

Keywords: reactive diffusion, growth kinetics, grain boundaries, recrystallization, intermetallic layer growth, isothermal annealing.