

Є.В. Татарчук, І.Г. Галат

**ВПЛИВ РОЗМІРУ ЗЕРЕН МІДІ НА ШВИДКІСТЬ РОСТУ ПРОШАРКУ
ПРОМІЖНИХ ФАЗ У ДИФУЗІЙНІЙ ПАРІ CU-SN**

У роботі проведено експериментальне дослідження кінетики росту прошарку проміжних фаз Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn при ізотермічному відпалі дифузійної пари Cu-Sn. Для аналізу використано мідні підложки різної зернистості, виготовлені методом рекристалізації. Показано, що збільшення розмірів зерен міді сповільнює швидкість росту фазового прошарку, принаймні на початкових етапах відпалу.

Ключові слова: реакційна дифузія, бінарна система, границі зерен, кінетика росту, рекристалізація.

1. Вступ

Сучасні тенденції розвитку мікроелектроніки потребують зменшення розмірів мікросхем та зростання щільності їх елементів. Це в свою чергу вимагає якісно нових технологічних підходів до виготовлення елементної бази електронних пристроїв. Однією з причин руйнування доріжок друкованих плат (ДДП) мікросхем у процесі експлуатації є утворення пор, їх збільшення та перетворення на мікротріщини. Проблему утворення порожнин пояснюють електроміграцією та іншими фізичними явищами. Експериментальні дослідження [1, 2] показали, що в результаті електроміграції, атоми речовин переміщуються під дією електричного струму і на їх місці формуються пори, які в подальшому перетворюються на мікротріщини. Також на аноді та катоді (на границі контакту Cu-Sn) утворюються фази Cu_6Sn_5 та Cu_3Sn , що погіршує електропровідність контакту. При цьому, як показали дослідження [3, 4], фазові прошарки на катоді ростуть швидше, ніж на аноді. Слід зазначити, що вперше модель конкуренції фаз у присутності електричного струму була запропонована у роботі [5]. Дані процеси досліджувалися також за допомогою комп'ютерного моделювання у роботах [6, 7].

Однак, існує принципово інший механізм утворення пор при реакційній дифузії у системі Cu-Sn [8, 9]. При нагріванні паяних з'єднань на межі Cu-Sn, в результаті реакційної дифузії першою утворюється фаза Cu_6Sn_5 , а потім фаза Cu_3Sn . У процесі росту фаза Cu_3Sn "з'їдає" фазу Cu_6Sn_5 , що супроводжується утворенням пор за рахунок ефекта Кіркендалла. При подальшому рості пори можуть об'єднуватися і перетворюватися на мікротріщини, що знижує електричну провідність та призводить до руйнування паяних з'єднань. Експериментальні дослідження [8] показали, що аналогічний процес відбувається в системі Cu-Sn, де мідні пластинки з різними розмірами зерен покривалися прошарком олова гальванічним методом.

У роботі [10] встановлено, що на сповільнення швидкості утворення пор значною мірою впливає збільшення розмірів зерен міді. У даній роботі досліджується залежність швидкості росту прошарку фаз Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn від розмірів зерен міді. Експеримент проводився при двох різних температурах відпалу 250°C та 270°C . Встановлено, що збільшення розмірів зерен міді сповільнює швидкість росту фаз Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn . Отримані результати підтверджують дослідження авторів роботи [10].

2. Методика експериментального дослідження

2.1. Механічна та хімічна обробка міді, для дослідження її мікроструктури

Дослідні зразки міді було виготовлено у вигляді пластин з лінійними розмірами 10x5x2 мм. Пластини шліфувались на абразивному папері з різною зернистістю, від Р60 до Р3000, зернистість якої 5-7 мкм (ГОСТ 3647). Потім зразки полірувалися з використанням оксиду хрому з розміром частинок 2-5 мкм, та діамантовою пастою з розміром частинок 0.5 мкм. Для виявлення мікроструктури міді застосовувався травник – 10 мл H_2O_2 (3% - відсотковий) та 10 мл NH_3 (10% - відсотковий).

2.2. Отримання мідних зразків різної зернистості

Для експериментального дослідження було виготовлено мідні пластини з різною величиною зерна. Для цього пластини міді піддавалися рекристалізації. Відпал проводився при температурах 700⁰С (0.7 температури плавлення) та 400⁰С (0.4 температури плавлення) протягом 15 хв та 1 год 40 хвилин. Після відпалу мідь піддавалася поліруванню та травленню. За допомогою металографічного мікроскопа досліджувалася мікроструктура міді та проводилися розрахунки середнього розміру зерна. На рисунку 1 показана мікроструктура міді при відпалі 100 хв. за температури 400⁰С.

Для проведення експериментального дослідження були використані пластини міді з середнім розміром зерен 20-25 мкм та 105-115 мкм.



Рис. 1. Мікроструктура міді після відпалу при температурі 400⁰С протягом 1 год 40 хв. Збільшення 488х.

2.3. Методика вимірювання середнього розміру зерна

Вимірювання середнього розміру зерен міді здійснювалося методом виділення областей на цифровому фото у програмі Adobe Photoshop. За допомогою інструменту “Magnetic lasso tool” (магнітна паличка) виділялися зерна, які розташовані одне біля одного (див. рис. 2) і підраховувалася їх кількість N. В меню “Image\Histogram\Pixels” відображається інформація про площу виділеної фігури S в пікселях (рис. 3). На кожному досліджуваному фото заходиться шкала приладу ПМТ – 3, відстань між двома

сусідніми поділками якої складає $L=31\text{мкм}$ (визначається збільшенням мікроскопа при якому було отримане фото).

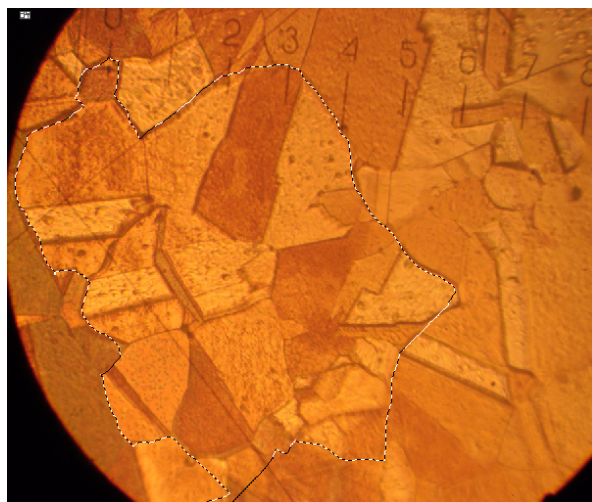


Рис. 2. Використання інструменту «Magnetic lasso tool», для виділення зерен ($N=11$).

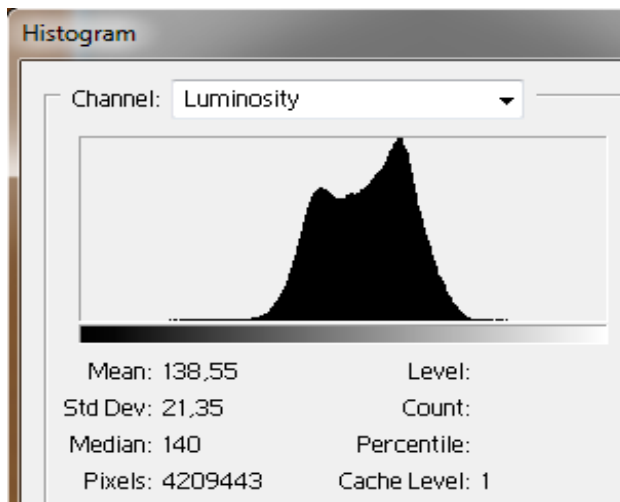


Рис. 3. Елемент меню «Image\Histogram», який відображає площу виділеної фігури в пікселях.

За допомогою інструменту «прямокутна область», знаходимо кількість пікселів, що відповідає 1 поділці шкали приладу. Аналізуючи отримані з фото дані, обчислюємо середній розмір зерен за формулою:

$$d = 2\sqrt{\frac{SL^2}{NK^2\pi}} \quad (1)$$

2.4. Нанесення олова на мідні пластинки

Після дослідження мікроструктури, на мідні пластинки наносилось олово. Необхідна товщина олов'яного прошарку на підложці формувалася шляхом механічного стиснення олов'яного зразка між двома мідними пластинами (рис. 4) за допомогою гідравлічного пресу. За описаною методикою було виготовлено зразки з товщиною олова $0,24\text{ мм}$.



Рис. 4. Схема виготовлення дослідних зразків Cu-Sn.

Спаювання мідної і олов'яної пластин проводилося у киплячому флюсі при температурі $228-232^\circ\text{C}$. Спочатку у флюс на 2 хвилини занурювалась мідна пластина. Потім на пластину розміщували олово і витримували протягом хвилини. Після охолодження зразки промивалися у спирті. Вимірювання температури проводилося за допомогою термопари.

Товщина прошарку проміжних фаз була визначена у центральній частині зразка для часів відпалу: 15 хв, 30 хв, 45 хв та 1 година. Для мікротравлення шліфів

використовувався травник 5 мл HCl + 95 мл H₂O протягом 2 хвилин. Даний розчин призначений для травлення поверхні зерен олова.

Вивчення мікроструктури проміжних фаз дифузійної пари Cu-Sn здійснювалося за допомогою металографічного мікроскопа ПМТ-3 при збільшенні 488х.

3. Результати експериментальних досліджень

Відпал здійснювався протягом 15 хв, 30 хв, 45 хв та 1 години. Для подальшої роботи дослідні зразки фіксувалися у матриці з протакрилу. Потім зразки піддавалися шліфуванню, поліруванню і травленню протягом 2 хв. На рисунках 5, 6 показана зміна мікроструктури та товщини прошарку проміжних фаз у дифузійній зоні після відпалу при температурі 250 °С.

За результатами досліджень було побудовано графічні залежності товщини фази від часу відпалу для міді різної зернистості (рис. 7). З графіків видно, що збільшення розміру зерен мідної підложки *призводить до сповільнення росту фази, принаймні на початкових стадіях відпалу*.

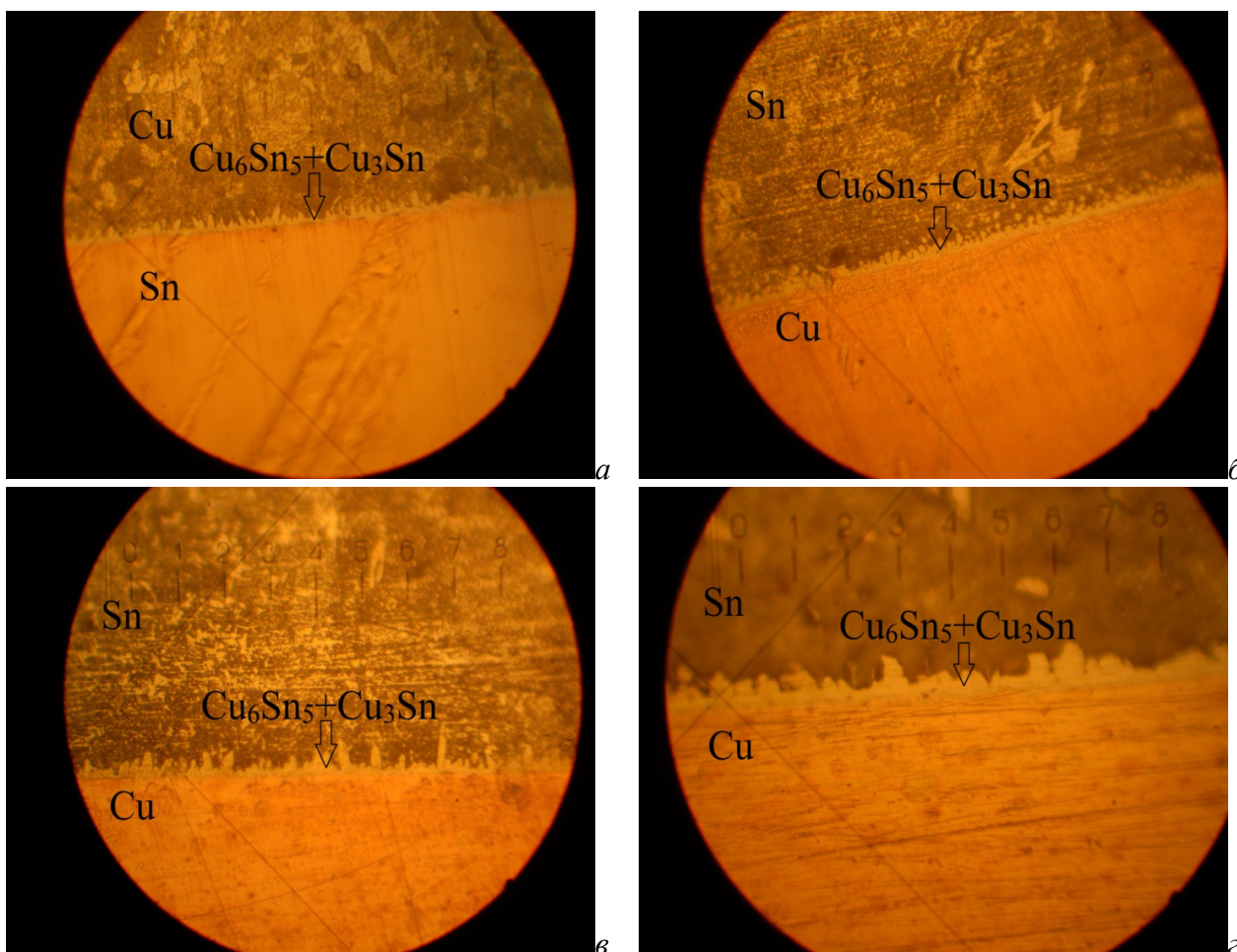


Рис. 5. Мікроструктура дифузійної зони Cu-Sn. Відпал проведено при температурі 250°С.

Середній розмір зерен мідної підложки 50-65 мкм, *а* – час відпалу 15хв, товщина прошарку проміжних фаз 4,2 мкм. *б* – час відпалу 30 хв, товщина прошарку проміжних фаз 6,449 мкм, *в* – час відпалу 45 хв, товщина прошарку проміжних фаз 8,8 мкм, *г* – час відпалу 45 хв, товщина прошарку проміжних фаз 9,22 мкм.

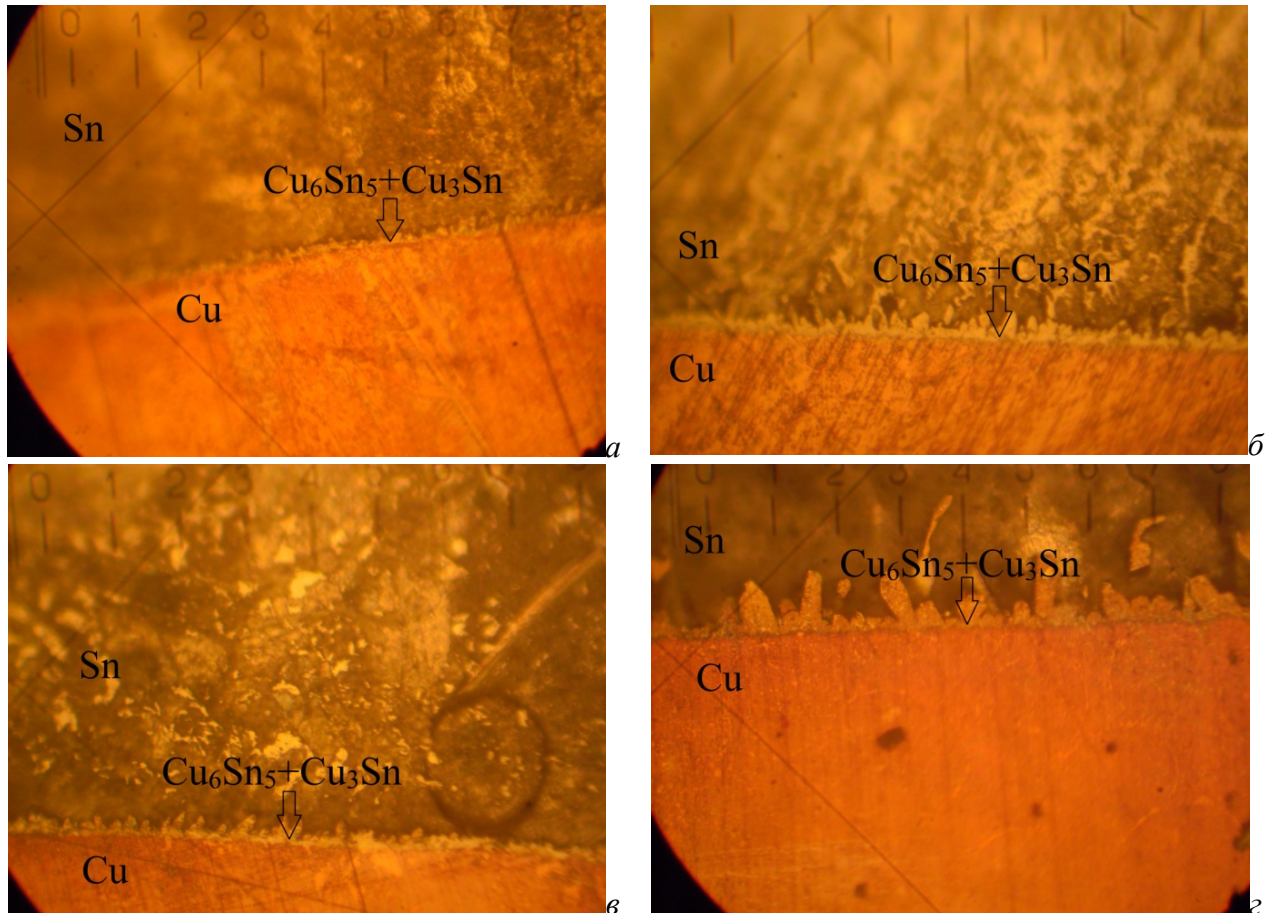


Рис. 6. Мікроструктура дифузійної зони Cu-Sn. Відпал проведено при температурі 270°C. Середній розмір зерен мідної підложки 119-122 мкм, а – час відпалу 15хв., товщина прошарку проміжних фаз 2,49 мкм. б – час відпалу 30 хв, товщина прошарку проміжних фаз 4,09 мкм, в – час відпалу 45 хв, товщина прошарку проміжних фаз 7,1 мкм, г – час відпалу 45 хв, товщина прошарку проміжних фаз 13,14 мкм.

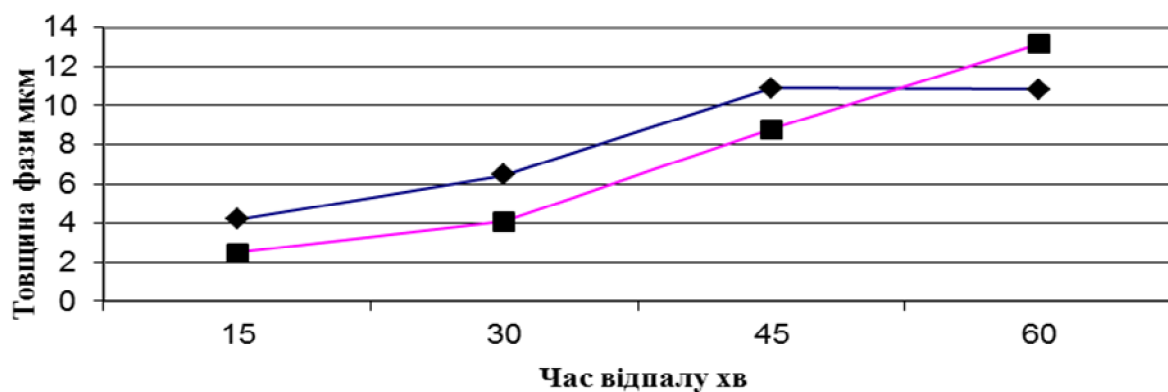


Рис. 7. Залежність товщини прошарку проміжних фаз системи Cu-Sn від часу відпалу ($T=250^{\circ}\text{C}$). Середній розмір зерен 68,6 мкм та 121,3 мкм.

Аналогічні дослідження було проведено для температурі 270 °C. На рисунку 8 наведено графік залежності товщини прошарку фаз від часу відпалу для різних розмірів зерен мідної підложки (20–25 мкм та 100–115 мкм). Як і для попереднього випадку (відпал при 250 °C), залежність вказує на те, що збільшення розміру зерен міді сповільнює швидкість росту прошарку проміжних фаз.

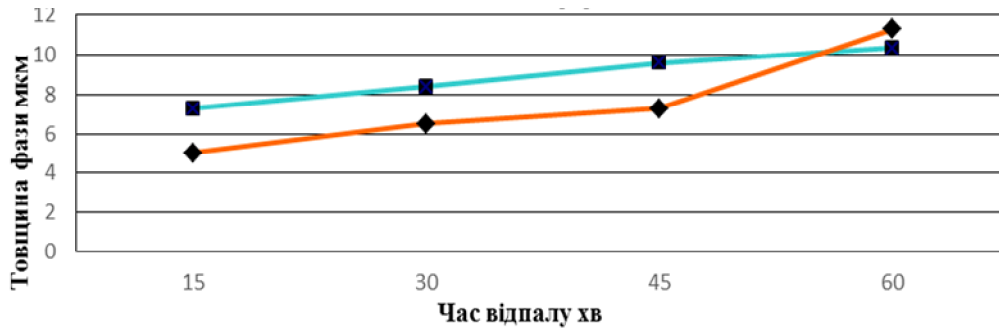


Рис. 8. Залежність товщини прошарку проміжних фаз системи Cu-Sn від часу відпалу ($T=270^{\circ}\text{C}$). Середній розмір зерен 20-25 мкм та 100-115 мкм.

Висновки

У результаті експериментального дослідження встановлено, що збільшення розмірів зерен міді сповільнює ріст прошарку фаз Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn при ізотермічному відпалі дифузійної пари Cu-Sn. Отриманий результат можна пояснити тим, що при збільшенні розмірів зерен зменшується кількість границь, що призводить до зменшення дифузійного потоку по границям. Результати експерименту корелюються з результатами опублікованими у роботі [10]. Перетин ліній на залежності товщини фазового прошарку від часу відпалу можна пояснити неточністю вимірювання. Як видно з рис. 5 з та рис. 6 з у дифузійній зоні присутні відокремлені від прошарку частинки фаз, що знижує точність вимірювання товщини прошарку проміжних фаз.

Подяки

Автори висловлюють подяку студентці 4-го курсу ННІ фізики, математики та КІС Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького Е.Ю. Агаммедовій за допомогу в проведенні розрахунків.

Список використаної літератури

1. Tu K. N. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects / K. N. Tu // Journal of Applied Physics. –2003. –№94.–P. 5451–5473.
2. Tu K. N. Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples / K. N. Tu, H. Gan // Journal of Applied Physics. –2005. –№97. –P. 063514.
3. Lee T. Y. Electromigration of eutectic SnPb and SnAg3.8Cu0.7 flip chip solder bumps and underbump metallization / T. Y. Lee, K. N. Tu, D. R. Frear // Journal of Applied Physics. –2001. –№90. –P. 4502–4508.
4. Зраєв Д. О. Дослідження росту інтерметалічного з'єднання в системі мідь-олово при електроміграції / Д. О. Зраєв, С. В. Корнієнко // Вісник Черкаського університету. – 2014. - Випуск №16(309). - С.64-69.
5. Gurov K. P. On the theory of phase growth in the diffusion zone during mutual diffusion in an external electric field / K. P. Gurov, A. M. Gusak // Phys Met Metallogr. – 1981. –№52. –P.75–81.
6. Красношлык Н. А. Чисельное исследование диффузионной конкуренции фаз на основе квазистационарной модели / Н. А. Красношлык, А. О. Богатырев // Вестник национального технического университета. Харьковский политехнический институт. – 2012. – Випуск №62 (968). – С. 113-119.
7. Собченко І. В. Кінетична монте-карло модель руху нанопор/ І. В. Собченко // Вісник Черкаського університету. – 2007. – Випуск №114. – С.56-65.

8. Chun Yu. Effect of deposit thickness during electroplating on Kirkendall voiding at Sn/Cu joints / Yu Chun, Yang Yang, Jieshi Chen, Jijin Xu, Junmei Chen, Hao Lu// *Marerials Letters*.- 2014. - №128. – P. 9-11.

9. Panchenko Iuliana. Degradation of Cu₆Sn₅ intermetallic compound by pore formation in solid–liquid interdiffusion Cu/Sn microbump interconnects / Iuliana Panchenko, Kristof Croes, I. De Wolf, J. De Messemaeker, Eric Beyne, Klaus-Juergen Wolter // *Marerials Letters*. – 2014. – №128. – P. 9-11.

10. Hailong Li. Effect of Cu grain size on the voiding propensity at the interface of SnAgCu/Cu solder joints / Li Hailong, An Rong, Chunqing Wang, Yanhong Tian, Zhi Jiang // *Marerials Letters*. – 2015. – №144. – P. 97-99.

References

1. K. N. Tu (2003). Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects. *Journal of Applied Physics*. (94). 5451–5473.

2. K. N. Tu, H. Gan (2005). Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples. *Journal of Applied Physics*. (97). 063514.

3. T. Y. Lee, K. N. Tu, D. R. Frear (2001). Electromigration of eutectic SnPb and SnAg_{3.8}Cu_{0.7} flip chip solder bumps and underbump metallization. *Journal of Applied Physics*. (90). 4502–4508.

4. D. O. Zraev, S. V. Kornienko. (2014). Investigation of the growth kinetics of the intermetallic compound in the system copper-tin with electromigration. *Visnyk Cherkaskogo universiteta*. 309. (16). 64-69.

5. K. P. Gurov, A. M. Gusak (1981). On the theory of phase growth in the diffusion zone during mutual diffusion in an external electric field. *Phys Met Metallogr*. (52), 75–81.

6. N. A. Krasnoshlyk, A. O. Bogatyryov (2012). Numeric study of the diffusional phase competition based on steady-state model. *Vesnik nacionalnogo tehniceskogo universiteta. Harkovskiy politehnicheskij institute*. 968. (62). 113-119.

7. I. V. Sobchenko. (2007) Kinetic Monte Carlo model of the nanovoid motion. *Visnyk Cherkaskogo universiteta*. (114). 56-65.

8. Yu Chun, Yang Yang, Jieshi Chen, Jijin Xu, Junmei Chen, Hao Lu. (2014). Effect of deposit thickness during electroplating on Kirkendall voiding at Sn/Cu joints. *Marerials Letters*. (128). 9-11.

9. Iuliana Panchenko, Kristof Croes, I. De Wolf, J. De Messemaeker, Eric Beyne, Klaus-Juergen Wolter. (2014). Degradation of Cu₆Sn₅ intermetallic compound by pore formation in solid–liquid interdiffusion Cu/Sn microbump interconnects. *Marerials Letters*. (128). 9-11.

10. Hailong Li, Rong An, Chunqing Wang, Yanhong Tian, Zhi Jiang. (2015). Effect of Cu grain size on the voiding propensity at the interface of SnAgCu/Cu solder joints. *Marerials Letters*. (144). 97-99.

Summary. E. V. Tatarchuk, I. G. Galat. The grain size effect on phase growth rate in the Cu-Sn system. The current trends of development of microelectronics require reduction of the sizes of chips and density increasing. In turn, it requires high-quality approaches to production of electronic devices. One of reasons of destruction of tracks of printed circuit boards of chips is formation of pores, their growth and transformation into microcracks.

Physical process which forms of voids in Cu-Sn system was investigated and presented in papers [5,6,7]. In case of heating up of solder joints on Cu-Sn boundary as a result of reactionary diffusion the phase Cu₆Sn₅ and phase Cu₃Sn are formed. Through a certain

period the phase Cu_3Sn "eats" the phase Cu_6Sn_5 and thus on interphases there voids formed. Formation of pores is caused by Kirkendall effect.

Further pores integrate and turn into microcracks that leads to distraction of soldering joints. Experimental investigations showed that similar process occurs in Cu-Sn system where the plate of copper is covered with a tin film. Tin was applied on copper plates with different grains by the galvanic method.

It has been stated by Haila that increasing size of copper grains influences of deceleration of rate of pores formation. The present paper is devoted to this subject. In the work it has been investigated dependence between rate of phase $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn}$ growth and size of copper grains.

Experiment was made at two different temperatures 250 °C and 270 °C It has been stated that the increasing of grains sizes on plates of copper reduces the growth rate of the phases $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn}$. The results received in the present paper confirm the Haila's investigations, because under condition of slow diffusion the growth of pores is respectively decelerated.

Keywords: reaction diffusion, binary system, electromigration, growth kinetics, grain boundaries, crystallization.

Одержано редакцією 20.10.2015

Прийнято до друку 30.11.2015

УДК 538.9

PACS 61, 61.20.-p, 61.20.Ne, 61.20.Ja, 61.20.Qg

Я.Д. Король, Н.В. Сторожук

ВИКОРИСТАННЯ МАС-СПЕКТРОМЕТРА MX-7304A ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ РІДИН

Описано оригінальну вакуумно-термічну систему з електронним регулюванням для підготовки проби рідини до дослідження мас-спектрометричним методом за допомогою стандартного монопольного мас-спектрометра MX-7304A. Роботу системи проілюстровано на прикладах аналізу технологічно важливих рідких речовин відомого складу.

Ключові слова: мас-спектрометрія, вакуумна схема, тиск, насичена пара, рідина, випаровування.

Вступ

Вітчизняний монопольний мас-спектрометр динамічного типу MX-7304A виробництва Сумського об'єднання «SELMI» стандартно призначений для контролю складу залишкових газів вакуумованих технологічних об'ємів установок напilenня та іншого наукового обладнання [1]. Прилад має робочий діапазон мас 1-200 а.о.м. (розширений діапазон 1-350 а.о.м.) при роздільчій здатності порядку 1М на рівні 10% висоти піку, лінійну шкалу мас, високий коефіцієнт пропускання [2], компактні масогабаритні характеристики та доступну вартість. Розвиток комп'ютерної техніки