

ОБРАЗОВАНИЕ И ОРИЕНТИРОВАННЫЙ РОСТ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Cu_6Sn_5 ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ В ДВУХСЛОЙНОМ БИМЕТАЛЛЕ Cu/Sn

Т. Ш. Мнойн, В. А. Колпакова, В. Ю. Косарев, Б. Ф. Демьянов
Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,
г. Барнаул, Россия

В работе исследован процесс жидкофазного синтеза интерметаллической фазы Cu_6Sn_5 в системе Cu-Sn. Проведенные исследования показали, что синтез интерметаллической фазы Cu_6Sn_5 на границе раздела твердая медь/жидкое олово происходит с образованием «гребешковой» структуры, рост кристаллов Cu_6Sn_5 идет из множества центров в направлении перпендикулярном границе раздела. Определены особенности роста и формирования структуры слоя Cu_6Sn_5 . Измерена зависимость среднего размера слоя интерметаллида от времени синтеза при температуре 300 °С.

Ключевые слова: жидкофазная реакция, интерметаллид Cu_6Sn_5 , медь, олово, припой

FORMATION AND THE FOCUSED GROWTH Cu_6Sn_5 INTERMETALLIDA AT LIQUID-PHASE REACTION IN TWO-LAYER Cu/Sn BIMETAL

T. S. Mnojan, V. A. Kolpakova, V. Y. Kosarev, B. F. Demjanov
Altai State Technical University, Barnaul, Russia

In work process of liquid-phase synthesis of the intermetallic phase Cu_6Sn_5 in the Cu-Sn system is investigated.

Keywords: liquid-phase reaction, Cu_6Sn_5 , copper, tin, solder

Олово является основой припоев, температура плавления олова — 231,93 °С [1]. Ранее для понижения температуры плавления с оловом использовался свинец. Сплавы Sn-Pb широко использовались в качестве припоя при изготовлении элементов микроэлектроники [2]. В последнее время на использование свинца введен запрет из-за ужесточения экологических и токсикологических норм в мире. Сейчас в качестве микродобавок, заменяющих свинец, стали использовать серебро и медь. Наиболее популярны в настоящее время сплавы олово-серебро (Sn-Ag), олово-серебро-медь (Sn-Ag-Cu), олово-медь (Sn-Cu), а также чистое олово.

Однако использование припоев Cu-Sn и чистого Sn привело к возникновению дополнительных проблем. Выяснилось, что между припоем и спаиваемыми медными элементами идет интенсивная реакция между Cu и Sn, которая раньше сдерживалась присутствием в припое свинца. Это приводит к образова-

нию на границе контакта припой-медь интерметаллида Cu_6Sn_5 , физические и механические свойства которого существенно отличаются от свойств припоя в целом. Высокая хрупкость интерметаллических фаз снижает механическую надежность соединения электронных элементов [3 – 6]. Количество интерметаллической фазы зависит от ряда факторов, главным из которых является температура работы элементов электроники, действие этих факторов еще плохо изучено.

Интерес к системе Cu-Sn связан не только с ее использованием в электронике, но и со структурными особенностями образования интерметаллических фаз на границе раздела Cu/Sn. Как известно, Cu интенсивно диффундирует в слой Sn уже при относительно невысоких температурах. Этот процесс сопровождается формированием ориентированных столбчатых структур фазы Cu_6Sn_5 с диаметром от десятков до нескольких микрометров [7, 8]. Механизмы ориенти-

рованного роста интерметаллидов и формирования столбчатых структур в настоящее время слабо изучены. Поэтому существует значительный интерес в исследовании кинетики процессов роста столбчатых кристаллов интерметаллической фазы Cu_6Sn_5 не только с точки зрения надежности электронных систем, но и для понимания природы этих реакций. Большинство исследований выполнено для твердого состояния металлов, значительно меньше исследований проведено для случая твердая медь-жидкое олово.

В настоящей работе исследуется процесс жидкофазного синтеза интерметаллической фазы Cu_6Sn_5 в системе Cu-Sn, ее ориентированного роста и образования микрокристаллической столбчатой структуры.

Для приготовления образцов использовались пластины прокатанной меди толщиной 1 мм. Для удаления окисла с поверхности медных пластин все образцы поочередно протравили азотной кислотой HNO_3 , промыли их дистиллированной водой для удаления кислоты и продуктов реакции, а далее обрабатывали спиртом. Затем подготовленные медные подложки на 5 секунд погрузили в тигель с расплавленным оловом. При этом на поверхности подложки образуется тонкий слой олова, препятствующий образованию оксидной пленки. На втором этапе на поверхность образцов наплавлялся слой олова толщиной 1 – 2 мм. Подготовленные таким образом биметаллические образцы помещались в печь и выдерживались при температуре 300 °С в течение заданного времени. Температура обработки выбиралась таким образом, чтобы она была выше температуры плавления Sn (232 °С) но ниже температуры плавления Cu_6Sn_5 (415 °С). После завершения термообработки образцы остывали естественным пу-

тем. Время выдержки в печи составляло 5, 10, 30 и 60 мин

В процессе термообработки на границе раздела медь-олово происходит синтез интерметаллической фазы Cu_6Sn_5 . Для Cu_6Sn_5 существует две разные кристаллические структуры: гексагональная и моноклинная. Гексагональная фаза является высокотемпературной, а моноклинная – низкотемпературной. Согласно фазовой диаграмме Cu-Sn, аллотропное превращение происходит при нагреве выше 187,6 °С, при этом моноклинная кристаллическая структура полностью трансформируется в гексагональную структуру. Считается, что во время пайки и последующем охлаждении не хватает времени для трансформации в низкотемпературную моноклинную структуру и Cu_6Sn_5 остается в гексагональной фазе в метастабильном состоянии, соответствующем высокой температуре. Из-за необходимости изменения объема при превращении и возникновения деформации решетки, трансформация не происходит в течение длительных сроков даже при температурах близких к комнатной.

Сечения границы раздела медь-олово были исследованы в оптическом микроскопе. На рисунке 1 приведена микроструктура образца после 5 мин нагрева. Видно, что за такое короткое время произошло образование кристаллов фазы Cu_6Sn_5 . Структура интерметаллической фазы имеет равномерный характер по всему сечению образца. Образовавшиеся кристаллы Cu_6Sn_5 имеют близкие размеры. Рост кристаллов Cu_6Sn_5 происходит в олово. Преимущественно наблюдается гребешковая структура, при которой кристаллы вытянуты и выстроены в ряд, как показано на рисунке 1а. После 5 минут роста кристаллы близки к равноосным.

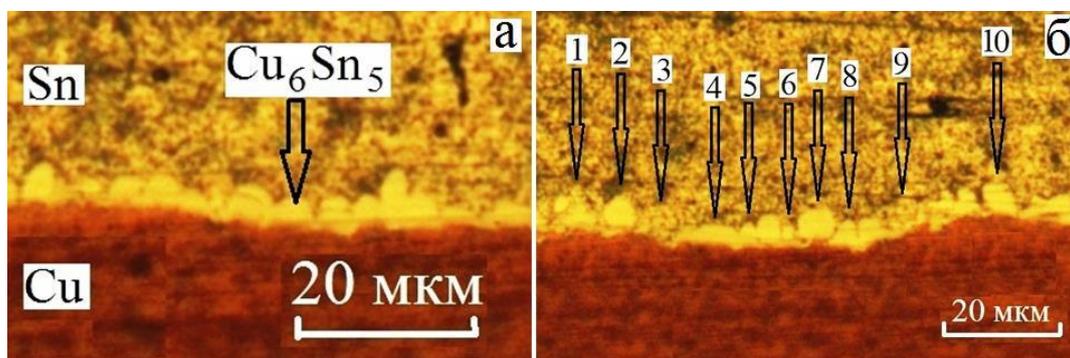


Рисунок 1 – Общий вид границы раздела (а) и особенности структуры (б). Выдержка 5 мин

Встречаются области, в которых правильная структура роста нарушена. На рисунке 1б показано типичное распределение кри-

сталлов фазы Cu_6Sn_5 по морфологии. Размер кристаллов был определен по двум направлениям: по высоте и по ширине. Присутству-

ОБРАЗОВАНИЕ И ОРИЕНТИРОВАННЫЙ РОСТ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Cu_6Sn_5 ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ В ДВУХСЛОЙНОМ БИМЕТАЛЛЕ Cu/Sn

ют следующие структуры, показанные на рисунке 1б: мелкозернистые структуры (1), сферические кристаллы диаметром 6 мкм (2, 7, 10), отсутствие фазы Cu_6Sn_5 (или мелкозернистая структура менее 1 мкм) (3, 9), широкие кристаллы (высота 5 мкм, ширина 10 мкм) (4), вытянутые кристаллы (высота 5 мкм, ширина 3,5 мкм) (5, 8), мелкие кристаллы размером 2 мкм (6).

Структура границы раздела Cu/Sn после выдержки 10 мин приведена на рисунке 2. Структура также имеет однородный характер по всему сечению образца. Кристаллы Cu_6Sn_5 можно разграничить на крупные и малые (для времени реакции 10 минут). Крупные кристаллы имеют примерно одинаковые размеры. Доля крупных кристаллов в разы больше чем малых кристаллов. Наблюдается гребешковая структура, при которой кристаллы выстроены в ряд, как показано на рисунке 2. Кристаллы Cu_6Sn_5 занимают всю поверхность медной подложки. Минимальный приграничный слой в сечении образца имеет размер приблизительно 0,7 мкм. Можно выделить следующие области: мелкие кристаллы в тонком слое, прилегающем к границе раздела (область А), крупные кристаллы (область В), кристаллы с одинаковой ориентацией оси роста (область С). Размер кристаллов в области В достигает 11 мкм.

Форма и размеры кристаллов варьируют в небольших пределах. Можно выделить следующие особенности морфологии кристаллов. Присутствуют крупные кристаллы сферической формы (размер 6 мкм), есть области мелкозернистой структуры с размером кристаллов менее 1 мкм (1, 3). Часто встречаются крупные вытянутые кристаллы высотой 11 мкм и шириной 4 мкм. На рисунке 2 также можно видеть кристаллы, у которых появляется огранка.

Выдержка в течение 30 минут приводит к дальнейшему росту кристаллов и менее равномерному их распределению по сечению образца (рисунок 3). Кристаллы Cu_6Sn_5 можно разграничить на крупные и малые. Размеры крупных кристаллов варьируются в широких пределах. Процентное соотношение крупных кристаллов к малым составляет около 50 %. Крупные кристаллы выстроены хаотически, как видно из рисунка 3. Кристаллы Cu_6Sn_5 занимают всю поверхность меди. На рисунке 3 показаны области в которых образуется мелкие кристаллы в слое прилегающем к границе раздела (область А), выросшие крупные кристаллы (область В), кристаллы с одинаковой ориентацией направления роста (об-

ласть С). Также можно отметить различно ориентированные кристаллы, выросшие из одного основания (область D). Размер кристаллов в области В составляет в среднем 18,5 мкм.

На рисунке 3 представлено типичное распределение кристаллов фазы Cu_6Sn_5 по морфологии. Присутствуют крупные кристаллы сферической формы, мелкозернистые области, крупные вытянутые кристаллы. Появляется большое количество кристаллов, имеющих огранку.

Структура границы раздела Cu/Sn после выдержки 60 мин приведена на рисунке 4. Структура имеет кристаллы различного размера, в целом присутствует неравномерность структуры по сечению образца. Кристаллы Cu_6Sn_5 можно разграничить на вытянутые и малые. Размеры вытянутых кристаллов варьируются в широких пределах. Малые кристаллы преобладают. Кристаллы выстроены хаотически.

На рисунке 4 показаны области в которых образуется мелкие кристаллы в слое прилегающем к границе раздела (область А), выросшие крупные кристаллы (область В), кристаллы с одинаковой ориентацией (область С) и участки с нарушенной структурой роста (область D). Размер кристаллов в области В составлял 14,7 мкм. Можно выделить следующие типичные распределения кристаллов фазы Cu_6Sn_5 по морфологии. В структуре присутствует мелкозернистые участки с размером зерен около 1 мкм, широкие вытянутые кристаллы, узкие вытянутые кристаллы игольчатой формы. Часто встречаются кристаллы средних размеров, образуя гребешковую структуру.

Представляет большой интерес определение скорости и глубины проникновения атомов меди в олово. Определить глубину проникновения по фазовой структуре, представленной оптическими микрофотографиями, невозможно. Можно найти границу концентрации интерметаллида Cu_6Sn_5 . Для этого были определены средние значения толщины H слоя Cu_6Sn_5 при значениях времени выдержки 5, 10, 30 и 60 мин. В начальный момент времени считаем, что толщина слоя равна нулю. На рисунке 5 приведен график зависимости средней толщины интерметаллического слоя от времени реакции при температуре 300 °С. Видно, что график представляет кривую с областью насыщения. Рост толщины идет с некоторой скоростью, которая уменьшается и при 30 минутах практически выходит на насы-

щение, затем толщина интерметаллического слоя растет медленно. Такую зависимость можно объяснить тем, что после формирования интерметаллического слоя, скорость

диффузии падает. Высокая скорость диффузии через жидкую фазу сменяется низкой скоростью диффузии через кристаллическую решетку твердой фазы Cu_6Sn_5 .

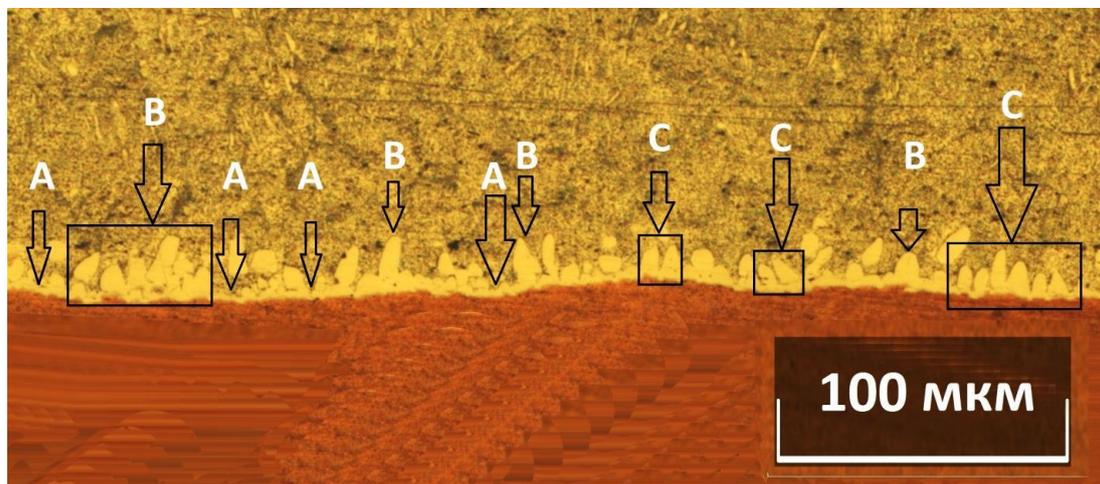


Рисунок 2 – Структура границы раздела Cu/Sn после выдержки 10 мин

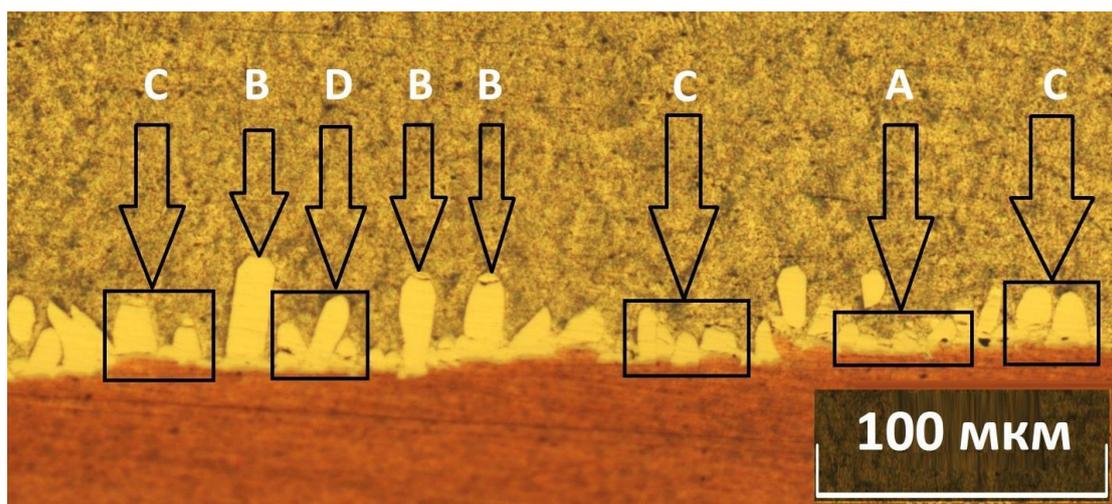


Рисунок 3 – Структура границы раздела Cu/Sn после выдержки 30 мин

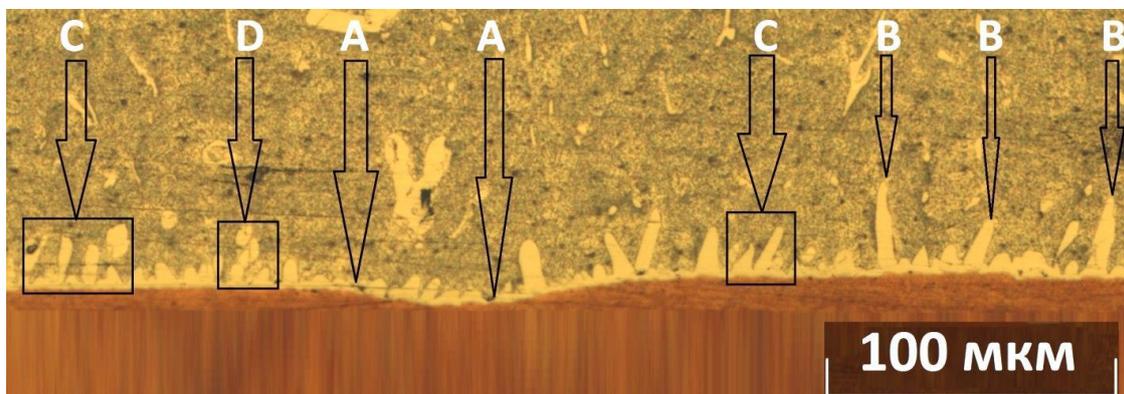


Рисунок 4 – Структура границы раздела Cu/Sn после выдержки 60 мин

ОБРАЗОВАНИЕ И ОРИЕНТИРОВАННЫЙ РОСТ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Cu_6Sn_5 ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ В ДВУХСЛОЙНОМ БИМЕТАЛЛЕ Cu/Sn

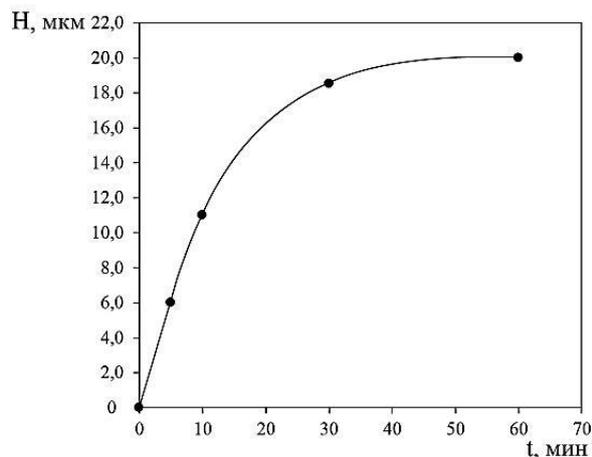


Рисунок 5 – График зависимости средней толщины H интерметаллического слоя от времени реакции при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Проведенные исследования показали, что синтез интерметаллической фазы Cu_6Sn_5 на границе раздела твердая медь/жидкое олово происходит с образованием «гребешковой» структуры: рост слоя Cu_6Sn_5 идет из множества центров в направлении перпендикулярном границе раздела. С течением времени формируется неоднородная структура, включающая как крупные, одинаково ориентированные кристаллы Cu_6Sn_5 , так и мелкие, хаотически распределенные, неориентированные кристаллы. Определена зависимость среднего размера слоя интерметаллида от времени синтеза при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. На начальной стадии идет быстрый рост слоя, при достижении толщины слоя интерметаллида 18 мкм скорость роста уменьшается. Это связано с тем, что на начальной стадии диффузия атомов меди в олово проходит через жидкую фазу, а на второй стадии диффузия идет через слой твердой фазы Cu_6Sn_5 .

Исследование микроструктуры выполнено в межкафедральном лабораторном комплексе «Центр коллективного пользования лабораторно-исследовательским оборудованием» факультета специальных технологий Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова.

Список литературы

1. Курдюмов А. В., Белов В. Д., Пикунов М. В. Производство отливок из сплавов цветных металлов. – МИСИС, 2011 г. – 615 с.
2. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств. – М.: Издательство «Радио и связь» Редакция литературы по электронике, 1991г. –526 с.
3. Bertheau J., Hodaj F., Hotellier N., Charbonnier J. Effect of intermetallic compound thickness on shear strength of 25 mkm diameter Cu-pillars // Intermetallics, 2014, V. 51, p. 37 - 47.
4. Yoon J.-W., Kim S.-W., Koo J.-M. Reliability Investigation and Interfacial Reaction of Ball-Grid-Array Packages Using the Lead-Free Sn - Cu Solder // Journal of Electronic Materials, 2004, Vol. 33, No. 10, p. 1190 - 1199.
5. Lee H.-T., Chen M.-H., Jao, T.-L. Liao H.-M. Influence of interfacial intermetallic compound on fracture behavior of solder joints // Materials and Engineering, 2003, V. 358, p. 134 - 141.
6. Hsuan T.-C., Lin K.-L. Effects of aging treatment on mechanical properties and microstructure of Sn-8.5Zn-0.5Ag-0.01Al-0.1Ga Solder // Materials Science and Engineering, 2007, V. 456, p. 202 - 209.
7. Choudhury S. F., Ladani L Grain Growth Orientation and Anisotropy in Cu_6Sn_5 Intermetallic: Nanoindentation and Electron Backscatter Diffraction Analysis // Journal of Electronic Materials, 2014, V.43, No. 4, p. 996 - 1004.
8. Jiang L., Jiang H., Chawla N. The Effect of Crystallographic Orientation on the Mechanical Behavior of Cu_6Sn_5 by Micropillar Compression Testing // Journal of Electronic Materials, 2012, V. 41, No. 8, p. 2083 - 2088.

Мноян Татул Ширакович – магистрант
Колпакова Вероника Александровна – магистрант
Косарев Вячеслав Юрьевич – магистрант
Демьянов Борис Федорович – д. ф. – м. н., профессор
 ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова» (АлтГТУ), г. Барнаул, Россия