

## Ориентированная столбчатая структура тонкой интерметаллической пленки $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$

*А.Н. Макрушина<sup>1</sup>, В.А. Плотников<sup>1</sup>, Б.Ф. Демьянов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

<sup>2</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (Барнаул, Россия)

## Oriented Columnar Structure of a Thin Intermetallic Film $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$

*A.N. Makrushina<sup>1</sup>, V.A. Plotnikov<sup>1</sup>, B.F. Dem'yanov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Altai State University (Barnaul, Russia)

<sup>2</sup>Polzunov Altai State Technical University (Barnaul, Russia)

Проведенные исследования интерметаллической пленки  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  обнаружили новый тип структуры — нанокристаллическую высокоориентированную столбчатую структуру. Исследованы процессы синтеза интерметаллических соединений в многослойных тонких пленках системы Cu-Sn, локализованные в реакционных островках, размер которых может достигать 100 нм. Сканирующая зондовая микроскопия свидетельствует об островковой структуре пленки. В процессе конденсации олова образуется высокотемпературная фаза  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  с гексагональной решеткой. Рентгеноструктурный анализ выявил преобладание одной интерметаллической фазы  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , а электронная микроскопия свидетельствует о преимущественно одинаковой кристаллографической ориентации островков интерметаллической фазы. Однако система нанокристаллов не является классическим вариантом поликристаллической системы. Структура электронных рефлексов позволяет считать, что островки интерметаллической тонкой пленки развернуты на различные углы вокруг одной кристаллографической оси [100]. Именно медь оказывает значительное ориентирующее действие на рост интерметаллической фазы  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , ориентируя его по направлению [111].

**Ключевые слова:** тонкие пленки, интерметаллическое соединение, коэффициент диффузии, структурно-фазовое состояние, рентгеноструктурный анализ тонких пленок.

DOI 10.14258/izvasu(2017)1-04

**Введение.** Исследованию системы Cu-Sn в последние годы уделяется большое внимание. Одной из причин такого интереса является запрет на использование свинца в бытовой и промышленной электронике, приведшей к замене традиционного припоя Sn-Pb другими припоями, среди которых наибольшее распространение получили сплавы на основе Cu-Sn [1, 2]. Однако

In this paper, the intermetallic film  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  is investigated, and a new type of highly oriented columnar nanocrystal structure is discovered. Processes of intermetallic compound synthesis in multilayered thin films of Cu-Sn localized in reaction islands with sizes up to 100 nm are examined. Scanning probe microscopy reveals the island structure of the film. A high-temperature phase of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  with hexagonal lattice is condensed. X-ray structure analysis shows the predominance of single intermetallic phase of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , while electron microscopy demonstrates high crystallographic orientation of intermetallic phase islands. However, the system of nanocrystals does not seem to be the classical polycrystalline system. The structure of the electronic reflexes suggests that islands of the intermetallic thin film are deployed at different angles around a crystallographic axis [100]. It has a significant copper orienting effect on the growth of the intermetallic phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , orienting it toward [111].

**Key words:** thin films, intermetallic compound, diffusion coefficient, structural-phase state, X-ray analysis of thin films.

при использовании припоев Cu-Sn наблюдается интенсивная реакция между Cu и Sn, приводящая к образованию интерметаллидов  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  и  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Высокая хрупкость интерметаллических фаз снижает механическую надежность соединения электронных элементов [3, 4]. Кроме того, интенсивная диффузия Cu из подложки в область припоя может привести к образованию пор

за счет эффекта Киркендалла, что также повышает хрупкость соединения и вероятность его разрушения [3, 5].

Еще одна причина повышенного внимания к системе Cu-Sn связана со структурными особенностями образования интерметаллических фаз в тонких пленках Cu/Sn или сплава Cu-Sn, нанесенных на медную подложку. Как известно, Cu интенсивно диффундирует из подложки в слой Sn при относительно невысоких температурах. Этот процесс сопровождается ростом вискерсов Sn [6], синтезом интерметаллида  $Cu_6Sn_5$  [7], а также формированием ориентированных столбчатых структур фазы  $Cu_6Sn_5$  с диаметром до десятков микрон [8]. Механизмы ориентированного роста интерметаллидов и формирования столбчатых структур в настоящее время слабо изучены.

Установлено, что при контакте тонких пленок Cu и Sn происходит спонтанная реакция с образованием фазы  $Cu_6Sn_5$ . Реакция может протекать при комнатной температуре из-за высокой подвижности атомов Cu в решетке Sn — коэффициент диффузии при 25°C, вдоль кристаллографической оси с  $D = 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  [9]. Фаза  $Cu_6Sn_5$  имеет две кристаллические структуры — высокотемпературную гексагональную и низкотемпературную моноклинную. Переход из одной фазы в другую происходит при  $T = 187,6^\circ\text{C}$ , но если процесс охлаждения происходит достаточно быстро, то фиксируется гексагональная ориентированная структу-

ра, которая сохраняется вплоть до комнатной температуры [8, 10].

В работе представлены результаты исследования ориентированной столбчатой структуры, сформированной в ходе синтеза интерметаллического соединения  $Cu_6Sn_5$  при отжиге бинарных тонких пленок Cu/Sn.

**Методика получения тонких пленок.** Для получения тонких пленок использовалась установка ВУП-5, с помощью которой в вакууме при остаточном давлении  $10^{-5}$  торр резистивным методом испаряли металлические заготовки и конденсировали из паровой фазы на стеклянную подложку последовательно два слоя чистых металлов Cu и Sn: первый слой — медь, второй — олово. Таким образом, были получены бинарные Cu/Sn тонкие металлические пленки.

После нанесения на подложку тонких слоев исходных веществ также в вакууме проводили отжиг тонкопленочного конденсата путем нагрева до  $600^\circ\text{C}$  пленок с умеренной скоростью около 1 град/мин.

**Экспериментальные результаты.** Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ тонких пленок. После конденсации слоев Cu/Sn и их отжига рентгеновские исследования проводили с помощью рентгеновских дифрактометров ДРОН-3 и Shimadzu XRD 6000. На рисунке 1 представлена рентгенограмма тонкой бинарной пленки Cu/Sn после нагрева до  $600^\circ\text{C}$ .

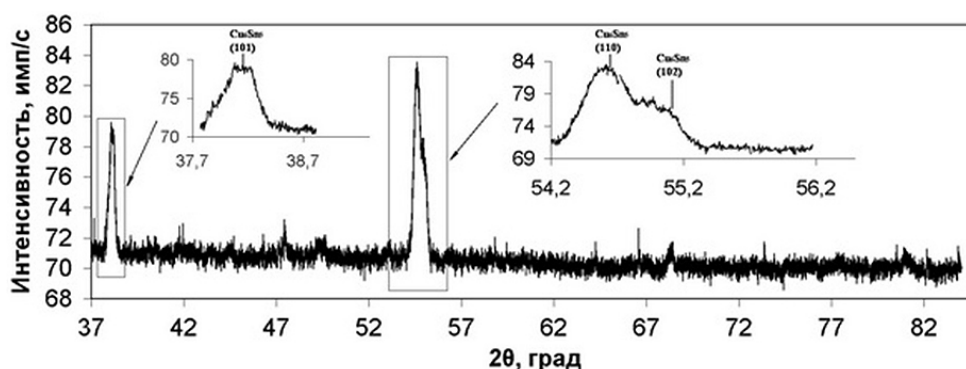


Рис. 1. Рентгенограмма тонкой бинарной пленки Cu/Sn после нагрева до  $600^\circ\text{C}$

Согласно рентгеновским данным, пленка представляет собой фактически монофазную интерметаллическую тонкую пленку. Исходные фазы олова и меди отсутствуют. Анализ межплоскостных расстояний позволяет идентифицировать интерметаллическую фазу как соединение  $Cu_6Sn_5$ , имеющее гексагональную решетку, т.е. находящуюся в метастабильном структурном состоянии. На рисунке 1 показаны наиболее интенсивные рефлексы (101), (110) и (102), по которым было определено физическое уширение линий и рассчитаны размеры блоков когерентного рассеяния.

Средний размер областей когерентного рассеяния, рассчитанный по уширению рентгеновских рефлексов, составил около 20 нм. Таким образом, из приведенных данных следует, что структурное состояние тонкопленочного конденсата является нанокристаллическим.

Результаты анализа преимущественных ориентировок в тонких пленках до и после отжига, проведенные с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000, приведены в таблице.

Рентгеноструктурный анализ бинарных и интерметаллических пленок

Образец	Обнаруженные фазы	Размеры ОКР, нм	Степень преимущественной ориентации, %
Пленка Cu/Sn	$Cu_6Sn_5$	110	65% по [110]
	Cu	300	76% по [111]
	Sn	100	нет

Исследования показали, что исходная пленка Cu/Sn имеет мелкозернистую структуру — в слое меди размеры областей когерентного рассеяния составляют 300 нм, в слое олова — 100 нм. В процессе отжига происходит синтез интерметаллида  $\text{Cu}_5\text{Sn}_6$ , который также имеет нанокристаллическую структуру со средним размером нанокристаллов около 110 нм и высокой степенью преимущественной ориентации нанокристаллов, достигающей 65%. В меди 76% зерен ориентированы вдоль кристаллографического направления [111]. В слое олова преимущественная ориентация зерен отсутствует.

*Электронная микроскопия интерметаллической пленки.* На рисунке 2 показана структура тонкой пленки интерметаллического соединения  $\text{Cu}_5\text{Sn}_6$ , полученной методом электронной микроскопии. Пленка имеет фрагментированную структуру, контраст которой зависит от кристаллографической ориентации участков пленки относительно пучка электронов и, соответственно, брегговских условий отражения. Из этих данных следует, что тонкая пленка  $\text{Cu}_5\text{Sn}_6$  представляет собой нанокристаллическую структуру с высокой плотностью фрагментов, разориентированных друг относительно друга. Некоторые фрагменты показаны на рисунке 2 окружностями. Характерный размер как темных, так и светлых фрагментов составляет около 100 нм.

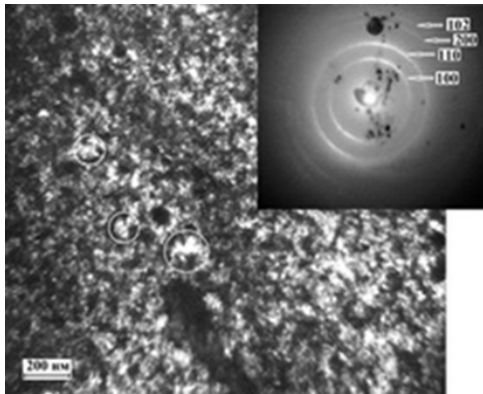


Рис. 2. Электронная микроскопия интерметаллической пленки  $\text{Cu}_5\text{Sn}_6$

Электроннограмма интерметаллической пленки (вставка на рис. 2) представляет собой систему колец, что согласуется с представлениями о дифракции элек-

тронов на поликристаллических агрегатах. Картина дифракции электронов свидетельствует, что данная система дифракционных максимумов формируется от семейства плоскостей, принадлежащих только одной зоне с осью [100]. На электронограмме, в частности, отсутствуют рефлексы, отраженные от плоскостей, образующих зону с осью [110], например плоскость (112), имеющая высокую плотность упаковки и, соответственно, высокую отражающую способность. В связи с этим можно заключить, что кристаллы, дающие эти отражения, одинаково ориентированы относительно плоскости пленки, но развернуты друг относительно друга случайным образом на различные углы относительно оси, перпендикулярной плоскости пленки, совпадающей с кристаллографической осью [100] отдельных монокристаллов. В связи с тем, что монокристаллы имеют нанометровый размер, кольца на электронограмме уширены. Следует заметить, что дифракционные кольца имеют переменную интенсивность, что выражается в более ярких участках линий. Это означает, что имеется еще одна предпочтительная ориентация (текстура), направленная параллельно плоскости пленки.

*Сканирующая зондовая микроскопия тонких пленок.* Структура поверхности тонкой интерметаллической пленки, полученная с помощью сканирующего зондового микроскопа, представлена на рисунке 3. Поверхность пленки (рис. 3а) представляет собой островки интерметаллического соединения  $\text{Cu}_5\text{Sn}_6$ , сформированные в ходе реакции между медью и оловом, в процессе которой бинарная пленка Cu/Sn трансформировалась в интерметаллическую фазу. Видно, что пленка имеет столбчатую структуру, состоящую, очевидно, из кристаллов  $\text{Cu}_5\text{Sn}_6$ , ориентированных перпендикулярно поверхности подложки. Островки, равномерно распределенные по поверхности пленки, в сечении являются равноосными, средний размер составляет 100 нм. На рисунке 4б показан отдельный островок. Рельеф поверхности позволяет предположить, что островки обладают собственной субструктурой, размер элементов которой равен 15 нм. Данный результат хорошо согласуется с электронно-микроскопическими изображениями. На рисунке 3 видно, что отдельный фрагмент, выделенный окружностью, состоит из группы мелких кристаллов, размер которых около 20 нм.

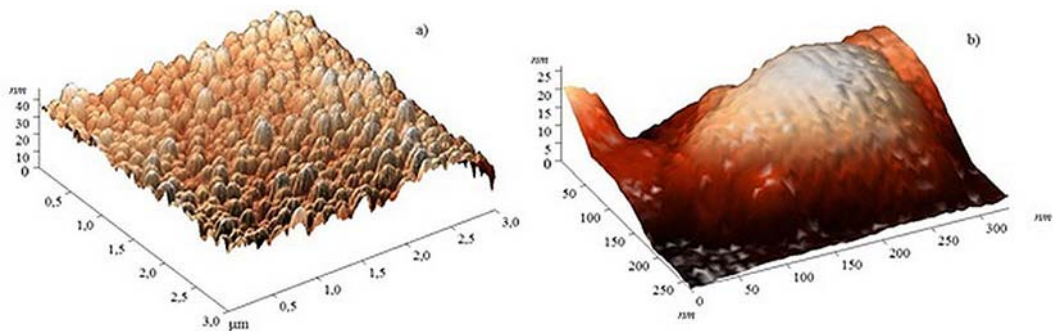


Рис. 3. Островковая структура интерметаллической фазы  $\text{Cu}_5\text{Sn}_6$  (а), отдельный островок (б)

**Обсуждение результатов.** Полученная пленка состоит из сросшихся столбчатых монокристаллов фазы  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  с гексагональной решеткой, простирающихся через всю толщину пленки и имеющих кристаллографическую ориентацию [100], перпендикулярную плоскости пленки.

Ориентированный рост фазы  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  в тонких бинарных пленках Cu/Sn наблюдался ранее в ряде работ [8, 10]. Однако механизмы возникновения преимущественной ориентации  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  недостаточно изучены. Исследования начальных стадий роста кристаллов интерметаллида, проведенные преимущественно для системы Cu — жидкий Sn, показали, что зародыши  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , кристаллизующиеся на поверхности меди, имеют хаотическую ориентацию [11]. Теоретические исследования, проведенные методами моделирования [12], также показывают отсутствие ориентированного роста. В работе [13] проверялось ориентирующее действие монокристалльной медной подложки на рост кристаллов  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Однако при любой ориентации поверхности (111) или (100) монокристалла предпочтительной ориентации фазы  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  не обнаружено.

Наши исследования и приведенные выше результаты других работ свидетельствуют о том, что принципиальным для образования ориентированных зародышей интерметаллической фазы является синтез из газовой фазы, а не из жидкой.

При осаждении атомов меди из паровой фазы на подложку наблюдается либо эпитаксиальный рост конденсата, т.е. пленка воспроизводит кристаллическую структуру подложки, либо образует плотноупакованные слои в случае аморфной подложки. В нашем случае на начальных стадиях осаждения на аморфных подложках медь образует плотноупакованные слои, то есть согласно рентгеновским данным, при конденсации меди плотноупакованная плоскость (111) параллельна плоскости подложки в большинстве островков меди (согласно рентгеновским данным — до 76%). Величина зерна (кристаллита) определяется двумя факторами, зависящими от режимов нанесения пленки — скоростью зарождения центров кристаллизации и скоростью роста сформировавшихся островков. Это дает возможность регулирования структуры пленки и выбирать режим синтеза пленки. Скорость роста определяется преимущественно интенсивностью потока осаждаемых атомов, а скорость возникновения центров — температурой подложки.

Таким образом, в процессе нанесения медного слоя на аморфную подложку определяющим для по-

следующего формирования ориентированной столбчатой структуры интерметаллической пленки является поликристаллический слой меди, в котором кристаллографические плоскости (111) параллельны плоскости подложки у 76% островков меди.

Анализ совокупности полученных экспериментальных данных позволяет предложить следующий механизм формирования столбчатой (фактически квазимонокристаллической) структуры тонкой пленки.

Островки меди зарождаются из центров кристаллизации, расположенных на расстоянии в среднем 100 нм друг от друга. Хотя островки имеют хаотическую ориентацию, сама пленка ориентирована так, что кристаллографическая плоскость зерен (111) параллельна поверхности подложки. При нанесении слоя олова уже в процессе его конденсации на границе раздела медь — олово образуется тонкий слой интерметаллического соединения  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Это небольшое количество фазы  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  обнаруживается в исходной бинарной пленке Cu/Sn рентгеновским методом [14]. Высокотемпературная фаза  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , обладая гексагональной решеткой, может расти путем последовательного формирования плотноупакованных плоскостей, используя как матрицу такие же плоскости (111) меди. Таким образом, направление [111] медной матрицы оказывается параллельным направлению [100] интерметаллида  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Времени, в течение которого происходит конденсация слоя олова, недостаточно для полного протекания реакции, кроме того, образовавшийся слой интерметаллида служит барьером для дальнейшей диффузии. Последующий нагрев пленки до 600°C сопровождается ростом столбцов интерметаллида из первичных ориентированных зародышей за счет зернограничной диффузии атомов меди. В связи с высокой плотностью границ в столбчатой структуре поток атомов меди будет достаточно интенсивным (зернограничная диффузия на несколько порядков выше, чем решеточная).

Быстрое охлаждение тонкой пленки после ее нанесения фиксирует гексагональную фазу при комнатной температуре.

**Заключение.** Исследования бинарных Cu/Sn и синтезированных интерметаллических пленок  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  свидетельствуют, что интерметаллические пленки представляют собой совершенную высокоориентированную столбчатую структуру. Столбчатые нанокристаллы  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ориентированы вдоль кристаллографического направления [100] гексагональной решетки.

## Библиографический список

1. McCormack M., Jin Improved S. Mechanical Properties in New, Pb-Free Solder Alloys // *Journal of Electronic Materials*. — 1994. — Vol. 23, No.8.
2. Xiao W., Shi Y., Lei Y., Xia Z., Guo F. Comparative Study of Microstructures and Properties of Three Valuable SnAgCuRE Lead-Free Solder Alloys // *Journal of Electronic Materials*. — 2006. — Vol. 35, No.5.
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. — Vol. 51.
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.
5. Zeng G., Xue S., Zhang L., Gao L., Dai W., Luo J. A review on the interfacial intermetallic compounds between Sn-Ag-Cu based solders and substrates // *J Mater Sci: Mater Electron*. — 2010. — Vol. 21.
6. Choi W.J., Lee T.Y., Tu K.N., Tamura N., Celestre R.S., MacDowell A.A., Bong Y.Y., Nguyen L. Tin whiskers studied by synchrotron radiation scanning X-ray micro-diffraction // *Acta Materialia*. — 2003. — Vol. 51.
7. Xu G.-S., Zeng J.-B., Zhou M.-B., Cao S.-S., Ma X., Zhang X.-P. Influence of Soldering Temperature and Dwelling Time on Morphological Evolution of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Intermetallic Compound at the Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu Interface // *International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging*. — 2012.
8. Choudhury S.F., Ladani L. Grain Growth Orientation and Anisotropy in Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Intermetallic: Nanoindentation and Electron Backscatter Diffraction Analysis // *Journal of Electronic Materials*. — 2014.
9. Tu K.N. Interdiffusion and reaction in bimetallic Cu-Sn thin films // *Acta Metall*. — 1973. — Vol. 21, No.4.
10. Song J.-M., Huang B.-R., Liu C.-Y., Lai Y.-S., Chiu Y.-T., Huang T.-W. Nanomechanical responses of intermetallic phase at the solder joint interface — Crystal orientation and metallurgical effects // *Materials Science and Engineering A*. — 2012. — Vol. 534.
11. Gagliano R.A., Ghosh G., Fine M.E. Nucleation kinetics of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> by reaction of molten tin with a copper substrate // *Journal of Electronic Materials*. — 2002. — Vol. 31, No. 11.
12. Huh J.Y., Hong K.K., Kim Y.B., Kim K.T. Phase field simulations of intermetallic compound growth during soldering reactions // *Journal of Electronic Materials*. — 2004. — Vol. 33, No.10.
13. Suh J.O., Tu K.N., Tamura N. A synchrotron radiation x-ray microdiffraction study on orientation relationships between a Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> and cu substrate in solder joints // *JOM*. — 2006. — Vol. 58, No.6.
14. Плотников В.А., Макаров С.В., Макрушина А.Н. Структурно-фазовое состояние бинарной тонкопленочной системы Cu-Sn // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. — 2014. — № 1.