

С. І. Дерев'янку, В. В. Морозович, Я. Д. Король,  
О. Ю. Ляшенко, Ю. О. Ляшенко

## ТВЕРДОФАЗНІ РЕАКЦІЇ В ПОРОШКОВИХ ПАЯЛЬНИХ СУМІШАХ СИСТЕМИ Cu-Sn

*В роботі описано технологію виготовлення масивних зразків інтерметалічних сполук системи Cu-Sn, а саме:  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> та  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn і подальший процес виготовлення з них порошків і паяльних сумішей. Було підібрано склад і цикл термічної обробки для паяльних сумішей. Було експериментально досліджено вплив різних флюсів на спаювання порошків інтерметалідів  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> та  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn і проаналізовано зміну фазового складу отриманих паяльних сумішей до та після реакції.*

**Ключові слова:** інтерметалічні сполуки, твердофазні реакції, спікання порошків, рентгеноструктурний аналіз, паяльна суміш, скануюча електронна мікроскопія.

### Вступ

Технологія пайки в мікроелектроніці зіткнулася з великими труднощами протягом останніх двох десятиліть через заборону використання добре відомих припоїв на основі свинцю, а також внаслідок значної мініатюризації з'єднань [1]. Серед підходів до підвищення надійності з'єднань виділяється метод з'єднання через проміжну рідку фазу (ПРФ). В цьому методі тонкий, з низькою температурою плавлення, проміжний прошарок металічного матеріалу розташовують між металевими контактами і відпалюють при температурі, вищій, ніж температура плавлення проміжного прошарку, але набагато нижчій, ніж температура плавлення металевих контактів. Після плавлення проміжного прошарку, вся рідина поступово витрачається на утворення продуктів твердофазної реакції на інтерфейсі між твердими контактами і рідиною. Ці продукти реакції можуть мати значно вищу температуру плавлення [2,3], ніж початковий проміжний прошарок, що забезпечує можливість використання з'єднання у високопотужній електроніці. Разом з тим, метод ПРФ має певні недоліки: так товщина з'єднувального прошарку повинна бути достатньо малою, інакше цикл термічної обробки буде доволі довгим [2]. Також необхідно підбирати атмосферу для контролю окислення металевих поверхонь [3]. Наприклад товщина з'єднувального прошарку у вертикальних з'єднаннях трьохвимірних інтегральних схем (англ. 3D Integrated Circuits) становить лише 20 мкм [2,4], але термічний цикл, що необхідний для завершення з'єднання ПРФ, займає декілька годин. У свою чергу звичайний термічний цикл пайки – оплавлення займає лише кілька хвилин [1].

Для подолання цих труднощів було запропоновано модифікацію методу ПРФ [5]: порошок міді (крупність близько 6 мкм) з нанесеним прошарком олова товщиною в 0,5 мікрона був відпалений між двома дисками Cu. За термічного відпалу з температурою 300°C протягом 30 с олово повністю витрачається на утворення інтерметалічної фази Cu<sub>3</sub>Sn, що приводить до утворення композитного проміжного прошарку, який складається з термодинамічно стійкої суміші твердого розчину Cu-Sn та проміжної фази Cu<sub>3</sub>Sn. Хоча тривалість термічного циклу за використання цього методу значно скоротилася, виникла потреба у прикладанні значно більшого тиску у 10 МПа на поверхню мідної пластинки у порівнянні з методом ПРФ (<0,001 МПа [2]). Також відпал проводився у шкідливій для людини атмосфері мурашиної кислоти. Всі описані

недоліки ПРФ методу з'єднання контактів та його модифікацій спонукають розробку нових підходів до створення надійних з'єднань в мікроелектронній промисловості.

В даній роботі експериментально досліджено один із перспективних методів використання паяльних сумішей – паст, що містять порошки інтерметалічних сполук  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn та  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> перемішаних з кислотовмісними флюсами для пайки мідних контактів. Застосування таких паяльних сумішей може суттєво скоротити час, необхідний для утворення з'єднання в порівнянні з ПРФ методом. В розділі 2 проведено опис технології виготовлення порошків інтерметалідів та порошкових паяльних сумішей у системі Cu-Sn. В розділі 3 приведено і обговорено експериментальні результати дослідження спікання і мікроструктури паяльних сумішей, які були термічно оброблені за різних температур.

## 1. Експериментальні методи отримання паяльних сумішей на основі порошків інтерметалідів системи Cu-Sn

### 1.1. Експериментальне обладнання

Для вирішення поставлених задач було використано наступне обладнання: рентгенівський дифрактометр типу ДРОН, вакуумний пост ВУП-4, муфельну піч, модернізований скануючий електронний мікроскоп РЕМ-200 з модулем енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (ЕРСА).

### 2.2 Виготовлення порошків інтерметалідів системи Cu-Sn

Для приготування паяльних порошкових сумішей були виготовлені інтерметаліди бінарної системи Cu-Sn з концентраційними складами:  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> (66.61 мас. % Cu) та  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn (61.63 мас. % Cu) відповідно з діаграмою стану Cu-Sn (Рис. 1).

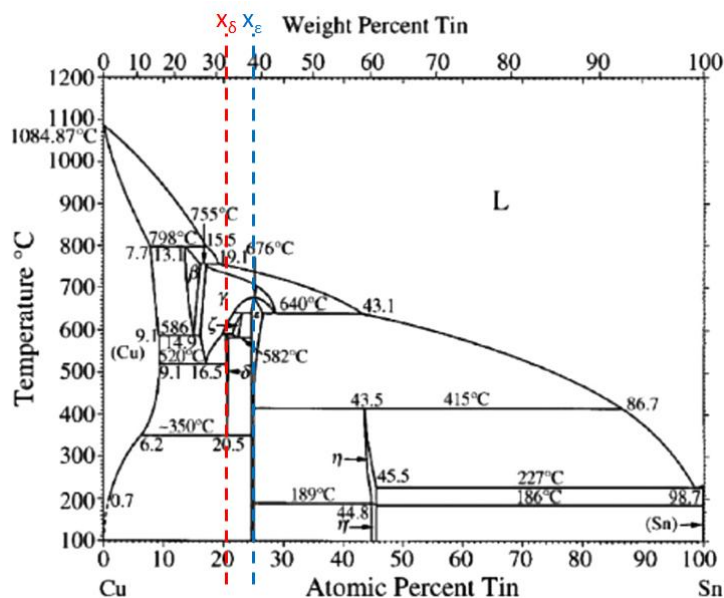


Рис. 1. Діаграма стану системи Cu-Sn [6].

Для виготовлення інтерметалідів використовувались чисті компоненти Cu (99.99%) і Sn (99.98%). Виготовлення  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> та  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn фаз відбувалось за наступною процедурою: в тигель з оксиду алюмінію поміщали мідь та олово в відповідних масових пропорціях, після чого тигель з сумішшю цих металів був поміщений в кварцеву трубку. Далі тигель з сумішшю металів був термічно оброблений за температури 1100°C протягом 3 годин в атмосфері Ar (для запобігання

окиснення інтерметалідів). Після термічної обробки зразок було загартовано у воді за температури 20°C для отримання однорідної структури необхідної проміжної фази.

Додатково був виплавлений зразок  $\alpha$ -Cu, що є твердим розчином з масовою часткою 13,5% Sn в Cu. Він слугував еталоном для визначення цієї фази методом рентгеноструктурного аналізу в термічно оброблених порошкових сумішах. Для виплавлення зразка  $\alpha$ -Cu в тигель помістили 86,5 мас. % міді та 13,5 мас. % олова. Далі суміш була термічно оброблена в атмосфері Ag за температури 1100°C протягом 1 год. Після цього суміш була охолоджена до температури 800°C та загартована у воді температурою 20°C. Далі масивний зразок отриманої  $\alpha$ -фази Cu-13,5 мас.%Sn було гомогенізовано в атмосфері Ag за температури 500°C впродовж 7 год.

### 2.3 Технологія виготовлення паяльних сумішей для пайки мідних контактів

Для отримання порошоків інтерметалідів  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> та  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn відповідні масивні зразки кожної з фаз було подрібнено в керамічній ступі та проведено кілька етапів просіювання через сита з розмірами комірок: 225, 90 та 40 мкм.

Отримані порошки інтерметалідів були досліджені за допомогою СЕМ. Для цього порошки  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> та  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn фаз було залито компаудом, що після затвердіння дозволяє проводити дослідження зразків на СЕМ. Зображення на Рис. 2а отримано в зворотньо-розсіяних електронах. На Рис. 2а зображено порошок фази  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> (світлі зони), що оточений компаудом (темні зони). На Рис. 2б наведено зображення у вторинних електронах порошку  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn фази у компауді.

Аналіз зображення отриманого зразку показав, що максимальні розміри порошинок  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> та  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn фази є приблизно рівними 40 мкм (Рис. 2а), а мінімальні розміри порошинок - 5 мкм (Рис. 2б).

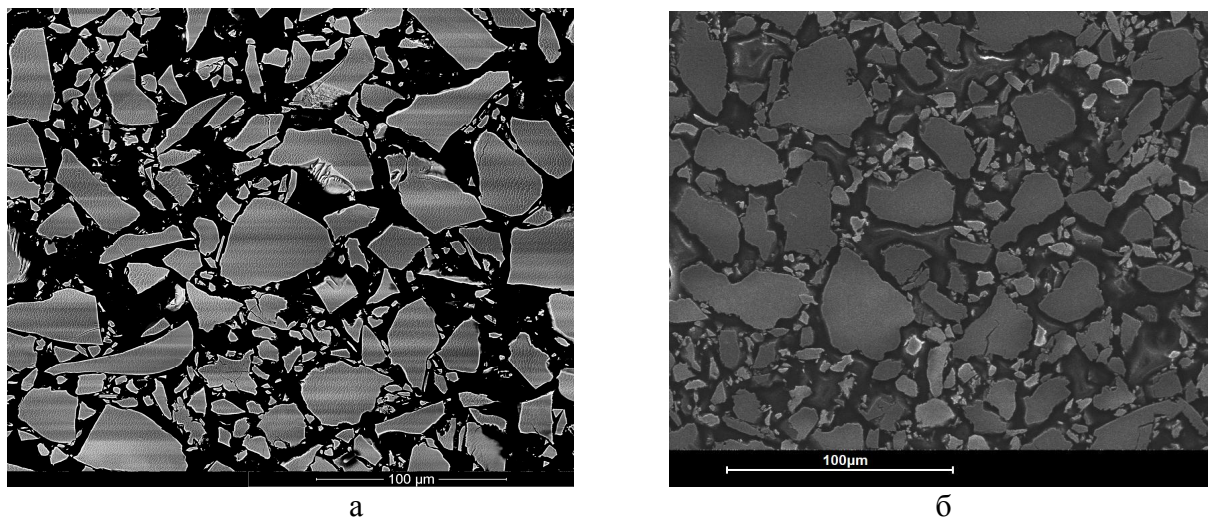


Рис. 2. СЕМ зображення порошоків: а)  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази; б)  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn фази, що зняті в режимі зворотньо-розсіяних електронів.

Перед виготовленням паяльних сумішей порошки інтерметалідів проходили 30-ти хвилинний процес травлення в розчині суміші соляної кислоти HCl та ZnCl<sub>2</sub>, що необхідно для очищення поверхні зразків та зняття оксидної плівки. Після цього порошки були ретельно промиті в етиловому спирті для видалення залишків травника і висушені на повітрі. З порошоків інтерметалідів було виготовлено чотири види паяльних сумішей (Зразки 1-4) шляхом додавання флюсів до порошоків та термічної обробки (Табл. 1). Додавалося два типи флюсів: комерційний каніфольний м'яко-активований

(КМА) флюс (Weld Team Decarant Liquid, Lincoln Electric Group) (далі КМА флюс) та розведена до 85% ортофосфорна кислота ( $H_3PO_4$ ) (див. Табл. 1).

Таблиця 1

Зразки паяльних сумішей			
Назва	Порошкові інтерметаліди	Тип флюсу	Частка флюсу (мас. %)
Зразок 1	$\delta-Cu_{41}Sn_{11}$	КМА	17,5
Зразок 2	$\delta-Cu_{41}Sn_{11}$	розчин $H_3PO_4$	12,3
Зразок 3	25 % - $Cu_3Sn$ , 25 % - $Cu$ 50 % - $Cu_{41}Sn_{11}$	КМА	14,8
Зразок 4	25 % - $Cu_3Sn$ , 25 % - $Cu$ , 50 % - $Cu_{41}Sn_{11}$	розчин $H_3PO_4$	19,7

В роботі проведено рентгеноструктурний аналіз отриманих порошків інтерметалічних фаз  $\delta-Cu_{41}Sn_{11}$  та  $\epsilon-Cu_3Sn$  та паяльних сумішей на основі цих порошків відпалених за різних температур. Дифрактограми еталонів фаз  $\delta-Cu_{41}Sn_{11}$ ,  $\epsilon-Cu_3Sn$  та  $Cu$  брались з бази даних International Committee of Diffraction Database [7]. Порівняння дифрактограм проміжних фаз та їх еталонів підтвердили вміст у відповідних порошках лише  $\delta-Cu_{41}Sn_{11}$  (Рис. 3а) та  $\epsilon-Cu_3Sn$  фаз (Рис. 3б). На рисунках лінії дифрактограм віднормовані до 100 одиниць та рознесені по інтенсивності.

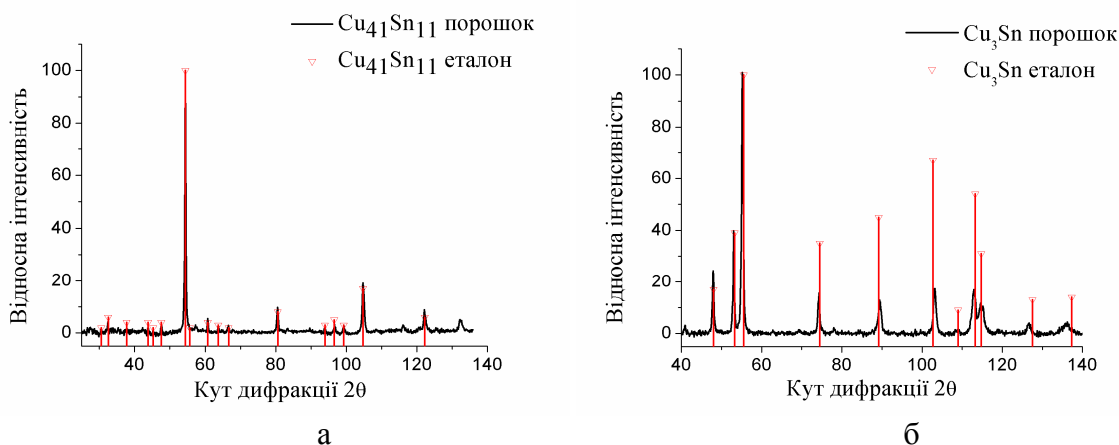


Рис. 3. Дифрактограми порошків інтерметалідів а)  $\delta-Cu_{41}Sn_{11}$  та еталону  $\delta-Cu_{41}Sn_{11}$  фази; б)  $\epsilon-Cu_3Sn$  та еталону  $\epsilon-Cu_3Sn$  фази.

Також був проведений локальний енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз вихідного порошку  $\delta-Cu_{41}Sn_{11}$  фази (Рис. 4).

На Рис. 4 зображено область Spectrum 3, в якій було проведено енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз всередині окремої порошокинки  $\delta-Cu_{41}Sn_{11}$  фази. Було визначено, що масова частка  $Cu$  становить 66,38 %, що відповідає у межах похибки  $\delta-Cu_{41}Sn_{11}$  фази згідно діаграми стану (Рис. 1).

Також було проведено рентгеноструктурний аналіз  $\alpha$ -фази  $Cu-13,5$  мас.% $Sn$  та зроблено порівняння з дифрактограмою від мідної пластинки, що використовувалася для виготовлення порошків інтерметалідів (Рис. 5). Видно, що піки на дифрактограмі зразка  $\alpha$ -фази  $Cu-13,5$  мас.% $Sn$  зміщені вліво відносно ліній  $Cu$ , що пояснюється розчиненням олова в ґратці міді.

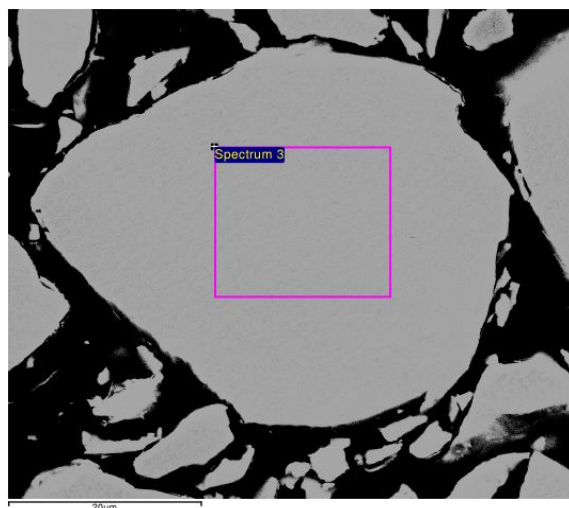


Рис. 4. Область енергодисперсійного рентенівського спектрального аналізу порошку  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>

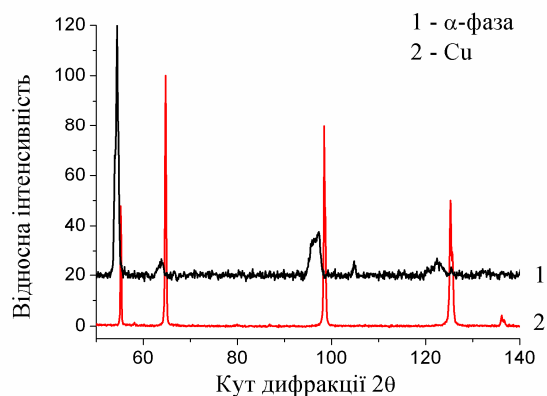


Рис. 5. Дифрактограми  $\alpha$ -фази Cu-13,5 мас.%Sn (лінія 1) системи Cu-Sn та еталонного зразка Cu (лінія 2).

### 3. Результати дослідження паяльних сумішей для пайки мідних контактів

Термічна обробка паяльних сумішей проводилась за такою технологією: кожен тип паяльних сумішей був поміщений в окремий тигель з оксиду алюмінію. Далі паяльні суміші були розігріті до 130°C і проходили термічну обробку протягом 10 хвилин на повітрі для активації флюсу та його часткового випаровування. Потім вони були поміщені в кварцеву трубку з атмосферою Ag та термічно оброблені в муфельній печі протягом 1 години за температури 350°C. Далі Зразки 1-4 були нагріті до 500°C і витримані за цієї температури протягом 1 години, після чого повільно охолоджені до кімнатної температури.

Було проаналізовано дифрактограми Зразків 1 і 2 на наявність наборів ліній, що відповідають різним фазам системи Cu-Sn в паяльних сумішах після термічної обробки (Рис. 6).

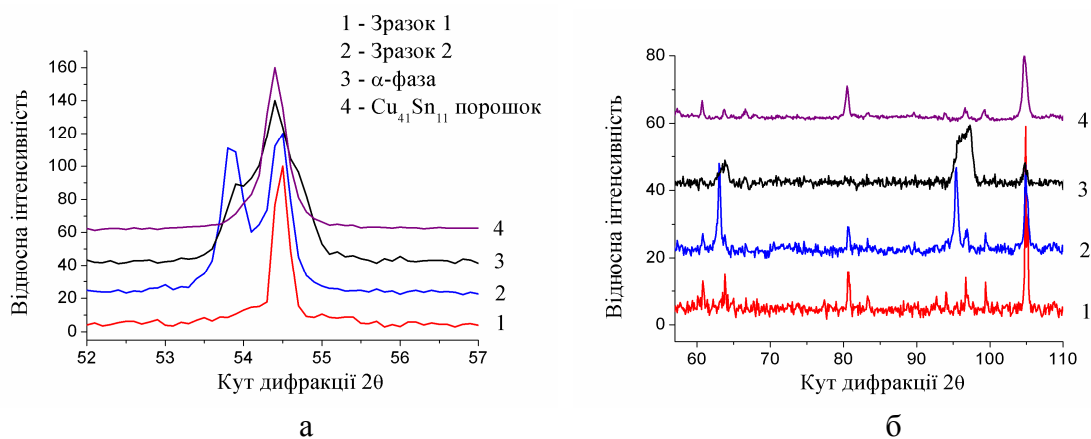


Рис. 6. Дифрактограми Зразка 1 (лінія 1), Зразка 2 (лінія 2),  $\alpha$ -фази Cu-13,5 мас.%Sn (лінія 3) та порошку інтерметаліду  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> (лінія 4) за кутів дифракції:  
а) 52-57°; б) 57-110°.

Аналіз дифрактограм, що зображені на Рис. 6, дозволяє зробити висновок, що після термічної обробки Зразка 1 (лінія 1) фаза  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> не розпадається на інші фази на відміну від Зразка 2 (лінія 2). В порошку інтерметаліду Зразка 2 виникли додаткові

піки:  $53.8^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $95.5^\circ$ ,  $120.3^\circ$ . Було встановлено, що додаткові піки належать твердому розчину системи Cu-Sn, з вмістом Sn не менше 13.5 масових відсотків (див. Рис. 6).

В роботі також проведено аналіз дифрактограм Зразка 3 та Зразка 4 (Рис. 7).

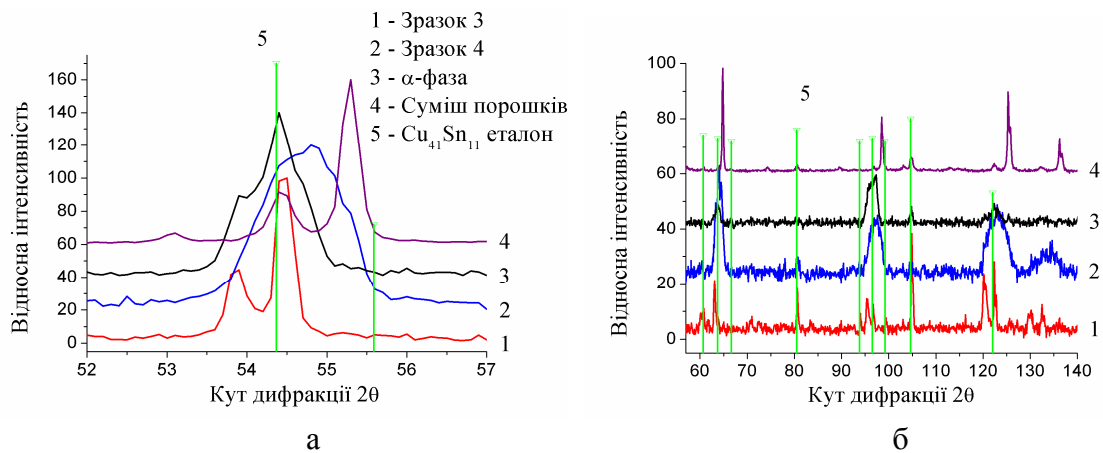


Рис. 7. Дифрактограми Зразка 3 (лінія 1), Зразка 4 (лінія 2),  $\alpha$ -фази Cu-13,5 мас.%Sn системи Cu-Sn (лінія 3), суміші порошків інтерметалідів, що входять в склад Зразка 3 і 4 та штрих-діаграми еталона фази  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> за кутів дифракції: а)  $52$ - $57^\circ$ ; б)  $57$ - $140^\circ$ .

На Рис. 7 проведено порівняння дифрактограм Зразка 3 (лінія 1) та Зразка 4 (лінія 2). Видно, що після термічної обробки Зразка 3 виникли додаткові піки:  $53.8^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $95.5^\circ$ . Було з'ясовано, що вони належать твердому розчину системи Cu-Sn, з вмістом Sn не менше 13.5 масових відсотків (лінія 1, Рис. 7). Решта піків дифрактограми Зразка 3 належать фазі  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>. Аналіз дифракційних піків Зразка 4 вказує на наявність в ньому суміші неперервного ряду твердих розчинів системи Cu-Sn та інтерметаліду  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>.

Також було проведено локальний енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз (далі ЕРСА) Зразка 2 в точках показаних на Рис. 8б.

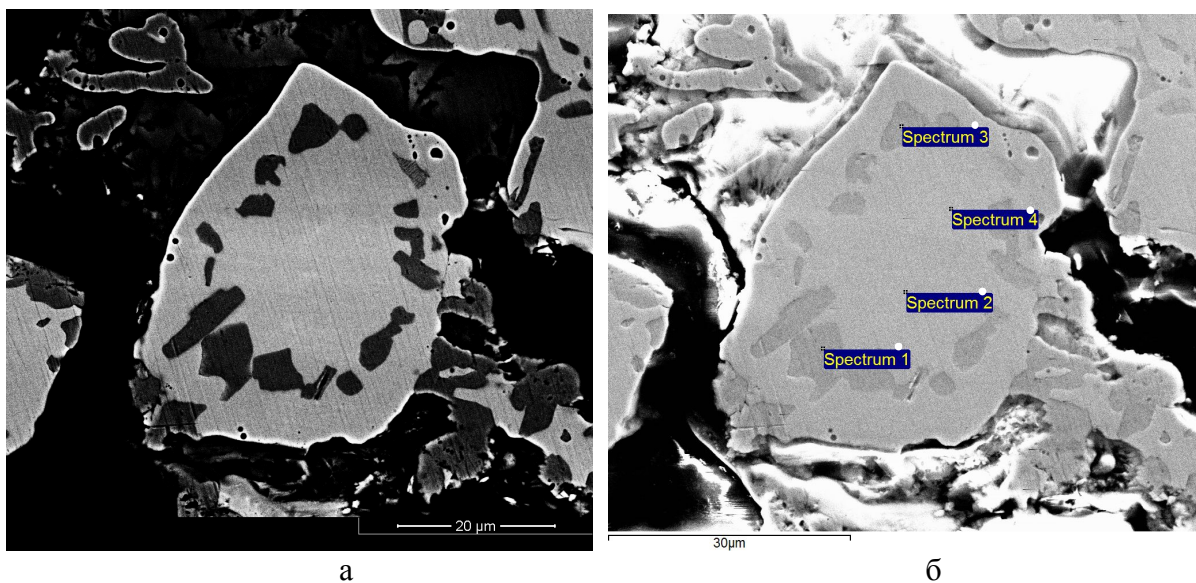


Рис. 8. СЕМ зображення ділянки Зразка 2: а) в режимі зворотньо-розсіяних електронів б) з позначенням точок проведення ЕРСА.

На Рис. 8а приведено зображення частинки  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази в Зразка 2. На зображенні частинки спостерігаються світлі і темні ділянки, що відповідають різним фазам системи Cu-Sn. В Табл. 2 проведено результати ЕРСА в деяких характерних точках цієї частинки (див. Рис. 10б).

Згідно з Табл. 2 частинка складається з двох фаз:  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази в точках spectrum 2 і spectrum 4 (світлі ділянки порошинки) та  $\alpha$ -фази в точках spectrum 1 і spectrum 3 (темні ділянки порошинки), що свідчить про те, що в об'ємі  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази (Зразка 2) утворюється  $\alpha$ -фаза системи Cu-Sn в результаті термічної обробки.

Таблиця 2

Результати спектрального аналізу Зразка 2

Назва точки дослідження	Масова концентрація Cu (%)	Масова концентрація Sn (%)	Фаза
Spectrum 1	83.61	16.39	2-фазна зона: $\alpha$ -фаза + $\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>
Spectrum 2	66.33	33.67	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>
Spectrum 3	82.89	17.11	2-фазна зона: $\alpha$ -фаза + $\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>
Spectrum 4	66.04	33.96	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>

Для більш точного аналізу розпаду  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази на проміжних етапах термічної обробки було проведено рентгеноструктурний аналіз додаткових зразків 5-11 (Табл. 3). Всі зразки перед виготовленням паяльних сумішей проходили процедуру протравлювання поверхні та промивки (див. Розділ 2.3).

Таблиця 3

Список додаткових зразків та їх термічної обробки

Назва	Порошкові інтерметаліди	Тип флюсу	Термічна обробка	Результати дифрактометрії
Зразок 5	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	Відсутній	Відсутня	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>
Зразок 6	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 14,9 мас. %	10 хвилин, 130°C, на повітрі.	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub> Cu
Зразок 7	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 14 мас. %	1. 10 хвилин, 130°C, на повітрі. 3. 5 хвилин, 350°C, в атмосфері Ar.	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub> Cu
Зразок 8	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 12,6 мас. %	1. 10 хвилин, 130°C, на повітрі. 2. 1 година, 350°C, в атмосфері Ar.	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub> $\alpha$ -фаза
Зразок 9	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	КМА 18,4 мас. %	1. 10 хвилин, 130°C, на повітрі.	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub> Cu
Зразок 10	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	КМА 14,1 мас. %	1. 10 хвилин, 130°C, на повітрі. 2. 5 хвилин, 350°C, в атмосфері Ar.	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub> Cu
Зразок 11	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	КМА 14,9 мас. %	1. 10 хвилин, 130°C, на повітрі. 2. 1 година, 350°C, в атмосфері Ar.	$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub> Cu

Було проведено порівняння дифрактограм Зразків 6-8 (Рис. 9а) та Зразків 9-11 (Рис. 9б) з еталонами Cu та  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази.

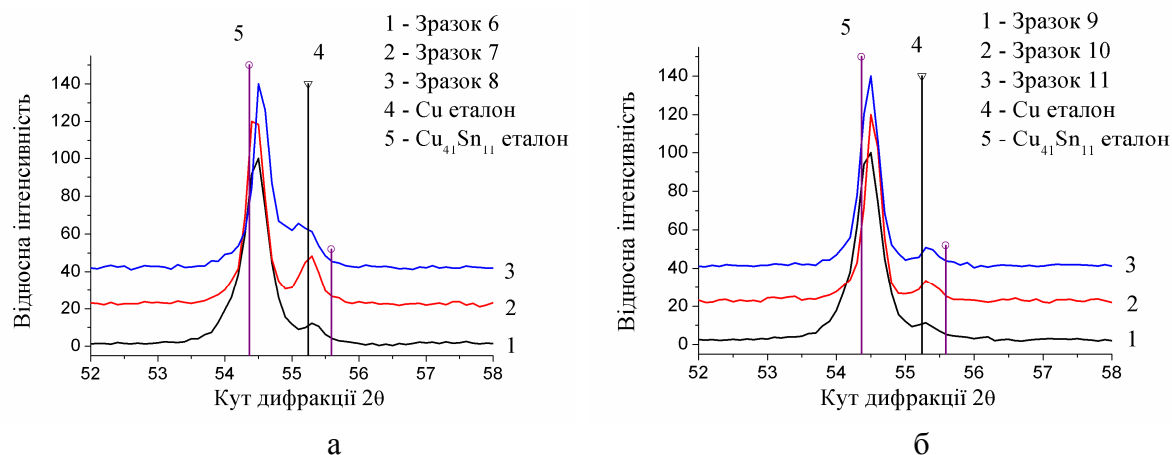


Рис. 9. Дифрактограми: а) Зразка 6 (лінія 1), Зразка 7 (лінія 2), Зразка 8 (лінія 3), еталона Cu (лінія 4) та еталона  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази (лінія 5); б) Зразка 9 (лінія 1), Зразка 10 (лінія 2), Зразка 11 (лінія 3), еталона Cu (лінія 4) та еталона  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази (лінія 5) за кутів дифракції 52°-58°.

Проведений аналіз дифрактограм Зразків 5, 6 та 9 показав, що мідь в цих зразках з'являється на етапі термічної обробки за температури 130°C протягом 10 хвилин на повітрі. Також було встановлено (див. Рис. 9а), що за наступної термічної обробки (Зразок 8, що отриманий з використанням ортофосфорної кислоти в якості флюсу) протягом 1 години за температури 350°C основні піки Cu починають зміщуватись вліво, що вказує на утворення твердого розчину Sn в Cu. В Зразках 9-11 (Рис. 9б, Табл. 3) із співставлення величин піків видно, що після термічної обробки  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази з використанням КМА флюсу також утворюється Cu, але в меншій кількості, ніж в Зразках 6-8 (Рис. 9а), в яких у якості флюсу використовується ортофосфорна кислота. При подальшій термічній обробці за 350°C протягом 1 години Зразка 11 (див. Рис. 9б), утворення твердого розчину Sn в Cu не спостерігається.

### Висновки

В роботі запропоновано спосіб виплавки інтерметалічних фаз  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> та  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn системи Cu-Sn, технологію виготовлення з них порошків та паяльних сумішей. Описано етапи термічної обробки паяльних сумішей і досліджено зміну фазового складу в залежності від температури спікання сумішей і типу використаного флюсу.

Показано, що після етапу протравлювання порошкових сумішей в розчині HCl+ZnCl<sub>2</sub> фазовий склад зразків не змінюється. Перший етап термічної обробки паяльних сумішей  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази за температури 130°C призводить до утворення прошарку Cu на поверхнях порошків як у випадку використання в якості флюсу ортофосфорної кислоти, так і у випадку застосування КМА флюсу. При подальшій термічній обробці за температури 350°C в зразках з використанням ортофосфорної кислоти в якості флюсу збільшується кількість міді та виникає твердий розчин олова у міді. В зразках з КМА флюсом частка міді не змінюється і твердий розчин олова у міді не утворюється.

Розташування піків на дифрактограмі паяльної суміші, що складається з порошків  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази та КМА флюсу, після 1 години відпалу за температури 350°C та 1 години за температури 500°C вказує на наявність лише  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази. У випадку термічної обробки паяльної суміші, що складається з  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази та ортофосфорної



кислоти в якості флюсу, спостерігається утворення суміші неперервного ряду твердих розчинів різної концентрації системи Cu-Sn та інтерметаліду  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>.

Аналіз дифрактограм зразків, що складаються з суміші порошків фаз в пропорціях 25 % - Cu<sub>3</sub>Sn, 25 % - Cu (~50 мкм), 50 % - Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> і обох типів флюсу (КМА та ортофосфорної кислоти), після термічної обробки вказує на наявність піків  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> фази та твердого розчину Sn в Cu з масовою концентрацією першого не більше 13,5 %.

В майбутніх дослідженнях планується розглянути використання розроблених паяльних сумішей для пайки мідних контактів.

### Подяки

Робота виконана в рамках прикладної держбюджетної теми МОН України (номер державної реєстрації: 0117U000577).

### Список використаної літератури:

1. Tu K. N. Electronic thin-film reliability / K. N. Tu. – Los Angeles: University of California, 2010. – 412 с.
2. Bosco N. S. Strength of joints produced by transient liquid phase bonding in the Cu–Sn system / N. S. Bosco, F. W. Zok // Acta Materialia, – Vol. 53 (7) – 2005, P. 2019–2027.
3. Li J. F. Interfacial reaction in Cu/Sn/Cu system during the transient liquid phase soldering process / J. F. Li., P. A. Agyakwa, C. M. Johnson // Acta Materialia, – 59(3), – 2011, P. 1198-1211.
4. Chen C. Vertical interconnects of microbumps in 3D integration / C. Chen, D. Yu, K. N. Chen // MRS Bulletin, – 40(03) – 2015, P. 257-263.
5. Liu. X Thermally stable Cu<sub>3</sub>Sn/Cu composite joint for high-temperature power device / X. Liu, S. He, H. Nishikawa // Scripta Materialia, – 110 – 2016, P. 101–104.
6. Massalski T. Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 3 / T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak. – ASM International, Metals Park, OH, 1996.
7. International Centre for Diffraction Data (ICDD), 12 Campus Blvd., Newtown Square, PA 19073–3273 U.S.A., 2011.

### References

1. Tu K. N. (2010) Electronic Thin-Film Reliability. Los Angeles: University of California.
2. Bosco N. S., Zok F. W. (2005). Strength of joints produced by transient liquid phase bonding in the Cu–Sn system, Acta Materialia, 53(7), 2019–2027.
3. Li, J. F., Agyakwa, P. A., Johnson, C. M. (2011). Interfacial reaction in Cu/Sn/Cu system during the transient liquid phase soldering process. Acta Materialia, 59(3), 1198-1211.
4. Chen, C., Yu, D., Chen, K. N. (2015). Vertical interconnects of microbumps in 3D integration. MRS Bulletin, 40(03), 257-263
5. Liu, X., He, S., Nishikawa, H. (2016). Thermally stable Cu<sub>3</sub>Sn/Cu composite joint for high-temperature power device. Scripta Materialia, 110, 101-104.
6. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L. (1996) Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 3. ASM International, Metals Park, OH.
7. International Centre for Diffraction Data (ICDD), 12 Campus Blvd., Newtown Square, PA 19073–3273 U.S.A., 2011.

**Summary.** *Derevianko S. I., Morozovych V. V., Korol Ya. D., Liashenko O. Yu., Liashenko Yu. O. The solid state reactions in powder soldering mixtures of Cu-Sn system*  
*This paper describes a method of production of massive samples of intermetallic compounds*

of Cu-Sn system, namely  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> and  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn, and the subsequent process of production of powders and solder mixtures from these bulk compounds. Various compositions of powders and fluxes and heat treatment cycles were selected for experimental study of solder mixtures sintering. Influence of various fluxes on the  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> and  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn intermetallic powder sintering and phase transformation inside the solder mixtures are studied and discussed.

Pre-alloyed  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> powder inside solder pastes prepared by mixing this powder and commercial RMA flux do not undergo phase transformation after 1 hour annealing at 350°C and 1 hour annealing at 500°C.

Location of peaks on the diffractogram indicates only presence of  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> phase. Instead, the same heat treatment of the solder pastes made on the basis of orthophosphoric acid results in the phase transformations inside  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> powder – formation of the continuous set of Cu-Sn solid solutions with maximum 13,5 wt% Sn.

X-ray diffraction analysis of two types of annealed solder pastes, which consist of powder mixtures with composition 25 % - Cu<sub>3</sub>Sn, 25 % - Cu, 50 % - Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> and different fluxes (commercial RMA flux and orthophosphoric acid) indicates the presence of  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> phase and Cu-Sn solid solution with maximum 13,5 wt% Sn.

**Keywords:** X-ray diffraction analysis, intermetallic compounds, solid state reactions, sintering of powders, soldering mixture, scanning electron microscopy.

Одержано редакцією 27.09.2017

Прийнято до друку 30.10.2017

УДК 538.9

PACS 61.72.Qq, 64.60.A-, 64.60.De, 64.70.kd, 85.40.Ls

О. А. Бобров, М. О. Пасічний, О. Ю. Ляшенко, А. М. Гусак

## РОЗМІРНИЙ ЕФЕКТ РОЗПОДІЛУ ЧАСІВ ДО ВІДМОВИ ТА ЧАСІВ ПЕРЕТВОРЕННЯ

Відмова двовимірних паяних контактів обмеженого розміру рівнозначна до фазового перетворення у обмеженій двовимірній системі. Моделюються розмірні залежності розподілів часу до відмови та часу перетворення. Небезпека ранніх відмов внаслідок розширення розподілу часу до відмови робить вивчення розмірного ефекту важливим питанням мікроелектроніки. Розширення розподілу часу перетворення є суттєвим у фазових перетвореннях ансамблів мікро- та наночастинок. Зі зменшенням розміру розподіл часів до відмови та часів перетворення змінюється з нормального розподілу до Пуассонівського через логнормальний розподіл чи розподіл Вейбулла. Знайдені аналітичні наближення перехідних режимів.

**Ключові слова:** розмірний ефект, час до відмови, 2-вимірний фазовий перехід, розподіл ймовірності, кінетика Колмогорова-Аврамі, flip-chip технологія.

### 1. Вступ

Як вперше помітив Кінг-Нінг Ту, відмови мікроелектронних пристроїв та фазові перетворення першого роду (наприклад, кристалізація аморфних тонких плівок) мають