

13,12

Формирование интерметаллида Cu_6Sn_5 в тонких пленках Cu/Sn© Л.Е. Быкова¹, С.М. Жарков^{1,2}, В.Г. Мягков¹, Ю.Ю. Балашов¹, Г.С. Патрин^{1,2}¹ Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: lebyk@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 9 июня 2021 г.

В окончательной редакции 9 июня 2021 г.

Принята к публикации 9 июня 2021 г.

Исследовано формирование интерметаллида Cu_6Sn_5 в двухслойных тонких пленках Sn(55 nm)/Cu(30 nm) при нагреве непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа (режим дифракции электронов) от комнатной температуры до 300°C с фиксацией электронограмм. Полученные в результате твердофазной реакции пленки были монофазными и состояли из гексагональной η - Cu_6Sn_5 фазы. Установлен температурный интервал образования η - Cu_6Sn_5 фазы (95–260°C). На основании проведенной оценки эффективного коэффициента взаимной диффузии при реакции ($5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$) предположено, что основным механизмом образования тонких пленок Cu_6Sn_5 является диффузия по границам зерен и дислокациям.

Ключевые слова: тонкие пленки, интерметаллид Cu_6Sn_5 , просвечивающая электронная микроскопия, дифракция электронов.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51685.139

1. Введение

Преимущества бессвинцовых припоев на основе сплавов Cu–Sn для окружающей среды и здоровья человека, побудили исследователей изучить свойства и поведение системы Cu–Sn [1]. В электронной аппаратуре при пайке с использованием припоев Cu–Sn, наблюдается интенсивное образование интерметаллида Cu_6Sn_5 за счет реакции между Cu и Sn [2–4]. При миниатюризации электронных устройств, доля интерметаллического слоя по сравнению с общей толщиной паяного соединения увеличивается. Интерметаллид Cu_6Sn_5 так же является важным материалом при изготовлении анодов литиевых аккумуляторов [5–6].

Известно, что фазовые превращения интерметаллида Cu_6Sn_5 существенно влияют на надежность электронных устройств. Поэтому знания о кристаллической структуре и фазовых превращениях интерметаллида Cu_6Sn_5 необходимы для понимания изменений его свойств в процессе пайки и эксплуатации электронных устройств. Бинарные тонкие пленки Sn/Cu, являются удобным объектом для исследования структурных изменений в процессе получения и эксплуатации интерметаллида Cu_6Sn_5 .

К настоящему времени кристаллическая структура Cu_6Sn_5 исследована и идентифицирована в нескольких модификациях. Различия в кристаллической структуре являются результатом изменений в составе и зависят от способа обработки [7–10]. В твердом состоянии Cu_6Sn_5 (54.5 at.% Cu) имеет две кристаллические структуры согласно фазовой диаграмме Cu–Sn [11]. Моноклинная η' - Cu_6Sn_5 (пространственная группа $C2/c$) стабильна при температурах ниже 186°C, в то время как гексаго-

нальная η - Cu_6Sn_5 (пространственная группа $P6_3/mmc$) стабильна при температурах выше 186°C. Полиморфное фазовое превращение $\eta \rightarrow \eta'$ происходит при понижении температуры ниже 186°C. Согласно данным плотности при комнатной температуре, полиморфное превращение $\eta \rightarrow \eta'$ Cu_6Sn_5 приводит к объемному расширению на 2.15% [10], что ведет к нежелательным внутренним напряжениям в интерметаллическом слое.

В настоящей работе представлены результаты синтеза тонких пленок интерметаллида Cu_6Sn_5 , проведенного непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) путем нагревания образца двухслойной пленки Sn/Cu от комнатной температуры до 300°C (режим дифракции электронов). Определены основные параметры синтеза и изменение фазового состава во время твердофазной реакции между слоями Cu и Sn.

2. Методика экспериментов и приготовление образцов

При изготовлении двухслойных пленок Sn(55 nm)/Cu(30 nm) толщины слоев Cu и Sn выбирались из соотношения состава интерметаллида Cu_6Sn_5 (~ 54.5 at.% Cu, ~ 45.5 at.% Sn).

Приготовление исходных двухслойных пленок Sn/Cu включало последовательное термическое осаждение пленок Cu и Sn толщиной ~ 30 nm и ~ 55 nm соответственно в вакууме при остаточном давлении $1.3 \cdot 10^{-4}$ Pa. Слой Cu наносился на свежеосколотый монокристалл NaCl(001), нагретый до температуры 200°C, что обеспечивало эпитаксиальный рост Cu(111) отно-

сительно поверхности подложки. Слой Sn толщиной ~ 55 nm наносился на слой Cu при комнатной температуре для предотвращения неконтролируемой реакции между слоями Sn и Cu. Для испарения использовались материалы высокой чистоты: Cu (99.99%) и Sn (99.995%). Толщины слоев Sn и Cu определялись методом рентгенофлуоресцентного анализа, общая толщина пленок Sn/Cu составляла ~ 85 nm.

Для ПЭМ-исследований полученные пленки Sn/Cu/NaCl(001) отделяли от подложки NaCl(001) в дистиллированной воде при комнатной температуре, высаживали на поддерживающие молибденовые сетки для просвечивающей электронной микроскопии и помещали на нагреватель в электронный микроскоп. Нагрев пленочного образца был проведен непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа с помощью специального держателя образца (Gatan Model 652 Double Tilt Heating Holder), который позволяет контролировать нагрев образца от комнатной температуры до 1000°C . Образцы нагревали от комнатной температуры до 300°C со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{min}$ с фиксацией электронограмм через 1°C . Анализ электронограмм позволил получить данные об изменении фазового состава образцов в процессе нагрева.

Структура и локальный элементный состав полученных образцов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100, оборудованного энергодисперсионным спектрометром Oxford Inca x-sight, при ускоряющем напряжении 200 kV. Анализ интенсивности дифракционных рефлексов на электронограммах и их интерпретация были сделаны с помощью программного обеспечения Gatan Digital Micrograph и базы данных ICDD PDF 4+ [12].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исходные образцы Sn/Cu представляли собой двухслойные тонкие пленки, состоящие из нанослоев Sn и Cu. На электронограмме (рис. 1), полученной от исходной пленки Sn/Cu, наблюдались дифракционные отражения, характерные для фаз: β -Sn (пространственная группа $I4_1/amd$, постоянные решетки: $a = 5.831 \text{ \AA}$, $b = 5.831 \text{ \AA}$, $c = 3.182 \text{ \AA}$, PDF Card № 00-004-0673) и Cu (пространственная группа $Fm-3m$, постоянная решетка $a = 3.615 \text{ \AA}$, PDF Card № 00-004-0836). Медь, осажденная на подложку NaCl(001), имела преимущественную кристаллографическую ориентацию [111] относительно плоскости подложки. Рефлексов от интерметаллических соединений $\text{Sn}_x\text{Cu}_{1-x}$ не наблюдалось.

Образец нагревали от комнатной температуры до 300°C со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{min}$ в колонне электронного микроскопа (режим дифракции электронов). Дифракционная картина не менялась до тех пор, пока температура не достигла 95°C , когда, помимо рефлексов, соответствующих фазам Cu и β -Sn, появились дифракционные рефлексы от фазы η - Cu_6Sn_5 (пространствен-

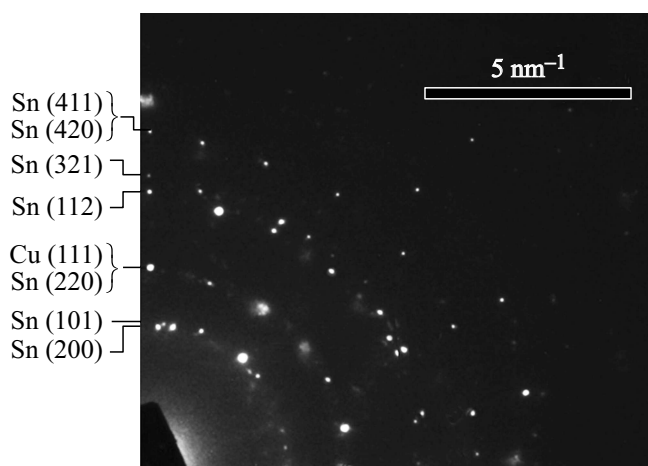


Рис. 1. Электронограмма, полученная от пленки Sn/Cu в исходном состоянии.

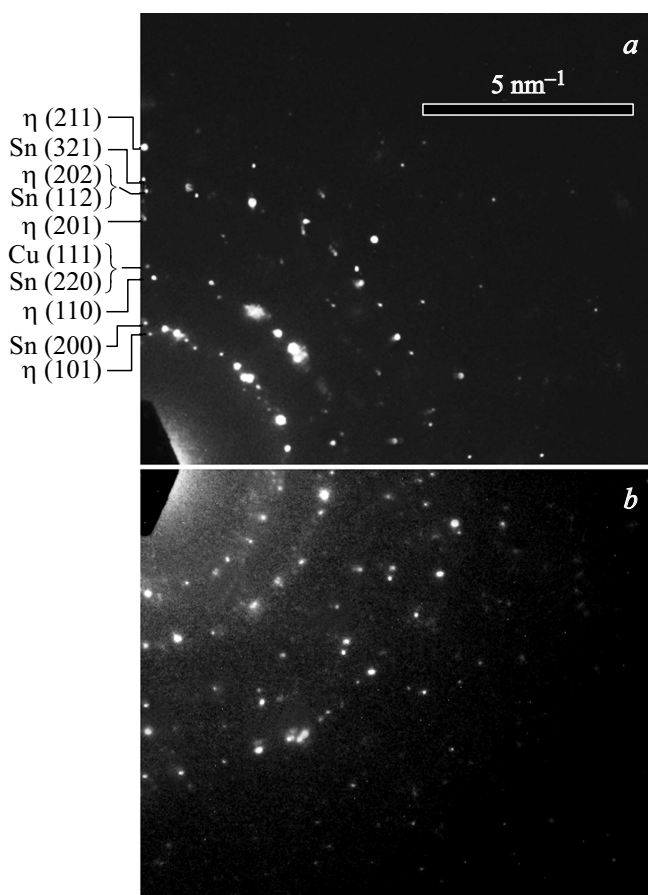


Рис. 2. Электронограммы, полученные от пленки Sn/Cu после нагрева при температурах 100°C (a) и 200°C (b).

ная группа $P6_3/mmc$, постоянные решетки $a = 4.206 \text{ \AA}$, $c = 5.097 \text{ \AA}$, PDF Card № 00-047-1575), что указывало на начало реакции между нанослоями Cu и Sn. На рис. 2, a, b представлены электронограммы, полученные при 100°C и 200°C , на которых наблюдаются рефлек-

сы, соответствующие фазе $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, а интенсивность рефлексов, соответствующих фазам Cu и Sn , уменьшается с увеличением температуры, что свидетельствует о продолжении реакции между Cu и Sn . Когда температура нагрева стала выше температуры плавления Sn ($T_m = 231.9^\circ\text{C}$), на электронограмме исчезли рефлексы, соответствующие фазе Sn (рис. 3, *a*). В процессе нагрева от 260°C до 300°C (рис. 3, *a*) и после охлаждения образца до 25°C (рис. 3, *b*) на электронограмме присутствовали только рефлексы от гексагональной $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ фазы, тем самым подтверждая, что Cu и Sn полностью прореагировали. При охлаждении пленки от 300 до 25°C фазового превращения $\eta \rightarrow \eta'$ не наблюдалось.

Дифракционные рефлексы, соответствующие фазе $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ (пространственная группа $C2/c$, постоянная решетки $a = 10.926 \text{ \AA}$, $b = 7.113 \text{ \AA}$, $c = 9.674 \text{ \AA}$, PDF Card № 04-014-9975) появились на электронограмме после старения пленки в течение одного месяца при комнатной температуре (рис. 4). Это означает, что произошло полиморфное фазовое превращение $\eta \rightarrow \eta'$ и пленка состояла из смеси фаз η и η' .

Из вышеизложенного следует, что образование интерметаллида Cu_6Sn_5 происходило в интервале темпера-

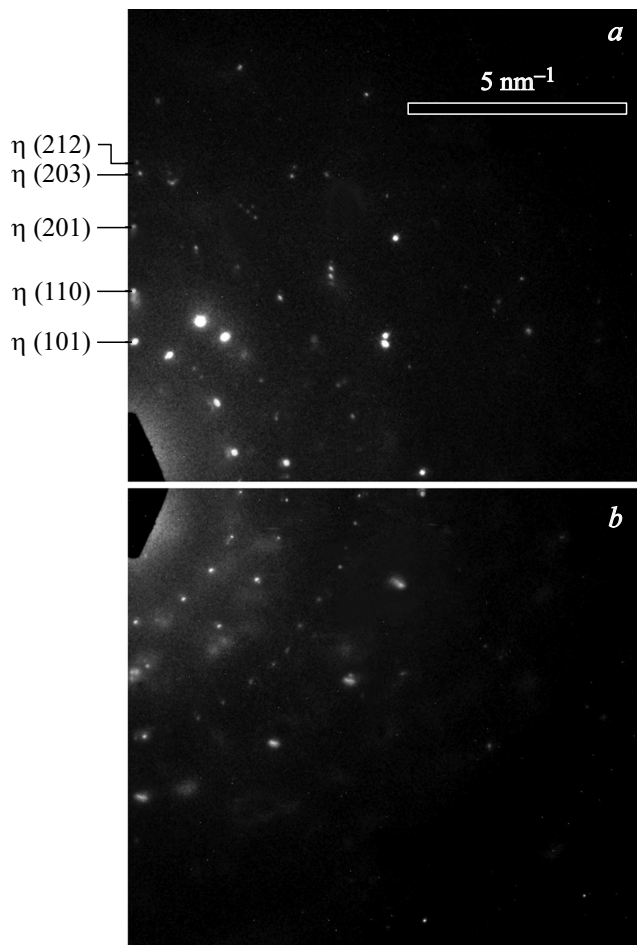


Рис. 3. Электронограммы, полученные от пленки Sn/Cu после нагрева при температуре 300°C (*a*) и охлаждения до 25°C (*b*).

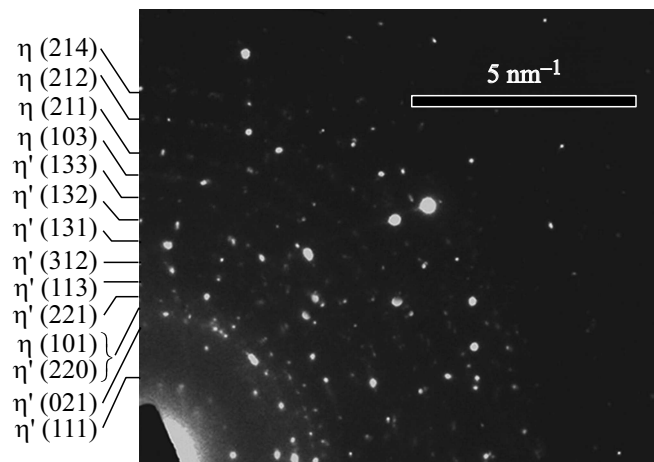


Рис. 4. Электронограмма, полученная от пленки Cu_6Sn_5 после выдержки пленки в течение одного месяца при комнатной температуре.

тур от $95\text{--}260^\circ\text{C}$, что соответствует времени реакции $t \approx 2.5 \cdot 10^3 \text{ s}$ при скорости нагрева $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Предполагая слабую температурную зависимость диффузии в диапазоне температур $95\text{--}260^\circ\text{C}$ и используя уравнение для оценки реакционной диффузии $d^2 = 6D_{\text{eff}} \cdot t$, можно оценить порядок эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{eff}} \approx 5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$, где $d = 85 \text{ nm}$ — общая толщина пленки. Расчетный коэффициент диффузии относительно высок. Для большинства металлов в тонких пленках экспериментально полученные коэффициенты диффузии имеют значения $10^{-22}\text{--}10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ при $100\text{--}800^\circ\text{C}$ [13]. Можно предположить, что диффузия вдоль дислокаций и границ зерен является основным механизмом, определяющим образование интерметаллида Cu_6Sn_5 в твердофазной реакции между нанослоями Sn и Cu .

Изображение пленки, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5), показывает развитие роста зерен интерметаллического соединения $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ во время твердофазной реакции. Повышение температуры образца от 100 до 300°C привело к значительному росту зерен Cu_6Sn_5 (более 100 nm) (рис. 5, *b–d*). Рост зерна продолжался при охлаждении пленки от 300°C до 25°C (рис. 5, *e*). После старения пленки в течение одного месяца при комнатной температуре на ПЭМ изображении пленки (рис. 5, *f*) видно, что зерна $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ уменьшились в размерах из-за фазового превращения $\eta \rightarrow \eta'$.

Таким образом, показано, что фаза $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ образуется при температуре инициирования $T_{\text{in}} \approx 95^\circ\text{C}$ и переходит в фазу $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ после старения пленки при комнатной температуре в течение одного месяца. Наши результаты согласуются с работой Y. Zhong [14], в которой исследовалось формирование нанокристаллических сплавов Cu_6Sn_5 посредством полиморфного обратимого фазового превращения $\eta \leftrightarrow \eta'$, а также с работой Zhang [15], в которой наблюдали фазовое превращение $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5 \rightarrow \eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ в вискерах (whiskers) в процессе

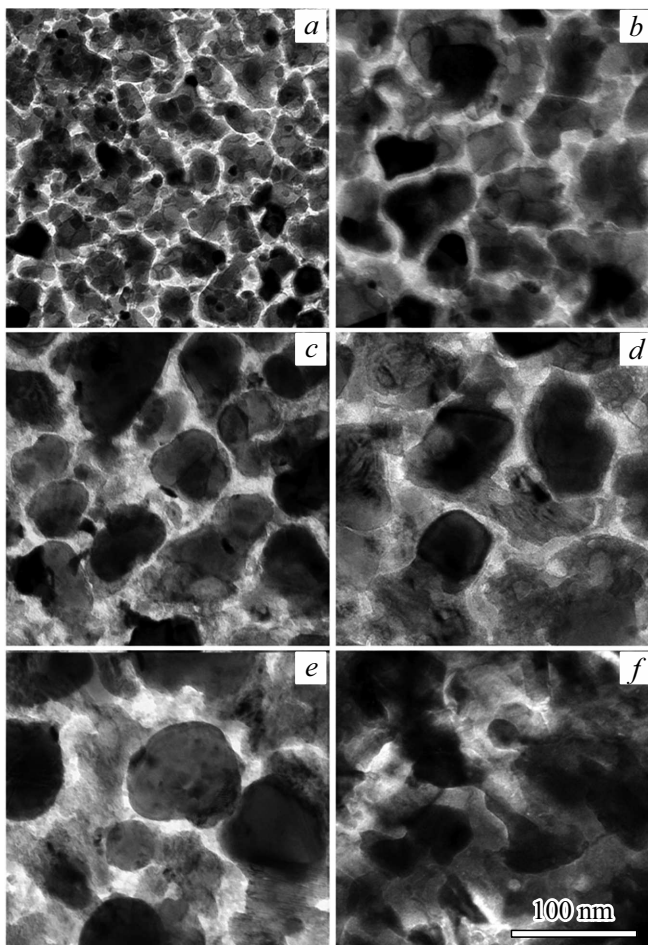


Рис. 5. ПЭМ-изображения, полученные с поверхности пленки Sn/Cu в исходном состоянии (a), после нагрева при температуре 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d), после охлаждения от 300°C до 25°C (e) и после старения полученной пленки Cu_6Sn_5 в течение одного месяца при комнатной температуре (f).

старения, проходящего при комнатной температуре в течение 1–40 суток.

Ранее было показано, что с повышением температуры отжига на границе раздела пленок вначале из множества фаз, присутствующих на диаграмме состояния данной бинарной системы, образуется одна фаза, которая называется „первой“ и имеет минимальную температуру структурного твердофазного превращения в данной бинарной системе. Далее с увеличением температуры отжига возможно формирование других фаз с образованием фазовой последовательности [16 и ссылки там]. В системе Cu–Sn структурный переход $\eta \rightarrow \eta'$ на фазовой диаграмме имеет минимальную температуру, поэтому можно сделать вывод, что во всех случаях при повышении температуры на границе раздела меди и олова первым образуется интерметаллид Cu_6Sn_5 . Это подтверждается данным исследованием и анализом публикаций других авторов, исследующих фазообразование на границе раздела Cu/Sn [3,10].

4. Заключение

Произведено формирование интерметаллида Cu_6Sn_5 в двухслойных тонких пленках Sn(55 nm)/Cu(30 nm) при нагреве непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа (режим дифракции электронов) от комнатной температуры до 300°C. Толщина слоев Cu и Sn выбрана таким образом, чтобы соответствовать соотношению состава Cu_6Sn_5 (~ 54.5 at.% Cu, ~ 45.5 at.% Sn). Образование фазы $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ начинается при температуре инициирования $T_{\text{in}} \approx 95^\circ\text{C}$, при температуре 260°C твердофазная реакция протекает по всей толщине пленки $d = 85$ nm. В процессе охлаждения пленки в колонне электронного микроскопа от 300 до 25°C не наблюдали фазового превращения $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5 \rightarrow \eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$. Оценка эффективного коэффициента взаимной диффузии ($D_{\text{eff}} \approx 5 \cdot 10^{-16}$ m²/s) в процессе твердофазной реакции между нанослоями Cu и Sn позволяет предположить, что основным механизмом образования интерметаллида Cu_6Sn_5 является диффузия по границам зерен и дислокациям. После выдержки пленки в течение месяца при комнатной температуре гексагональная фаза $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ частично перешла в моноклинную фазу $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, что привело к объемному расширению, внутренним напряжениям и уменьшению размера зерен интерметаллида Cu_6Sn_5 .

Благодарности

Авторы благодарят В.С. Жигалова за изготовления образцов для исследований.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-43-240003). Электронно-микроскопические исследования проведены в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и лаборатории электронной микроскопии ЦКП СФУ, поддержанной в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FSRZ-2020-0011).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Cheng, C.M. Huang, M. Pecht. *Microelectron Rel.* **75**, 77 (2017).
- [2] A. Kunwar, J. Hektor, S. Nomoto, Yu.A. Coutinho, N. Moclans. *Inter. J. Mech. Sci.* **184**, 105843 (2020).
- [3] F. Somidin, H. Maeno, M.A.A. Mohd Salleh, X.Q. Trana, S.D. Mc Donald, S. Matsumura, K. Nogita. *Mater. Character.* **138**, 113 (2018).

- [4] L. Meinshausen, H. Frémont, K. Weide-Zaage, B. Plano. *Microelectron Rel.* **53**, 1575 (2013).
- [5] R.Z. Hu, M.Q. Zeng, M. Zhu. *Electrochim. Acta.* **54**, 2843 (2009).
- [6] Ya. Xing, S. Wang, B. Fang, Y. Feng, S. Zhang. *Micropor. Mesopor. Mater.* **261**, 237 (2018).
- [7] G. Zeng, S.D. Mc Donald, J.J. Read, Q. Gu, K. Nogita. *Acta Mater.* **69**, 135 (2014).
- [8] Y.Q. Wu, J.C. Barry, T. Yamamoto, Q.F. Gu, S.D. Mc Donald, S. Matsumura, H. Huang, K. Nogita. *Acta Mater.* **60**, 6581 (2012).
- [9] D.K. Mu, S.D. Mc Donald, J. Read, H. Huang, K. Nogita. *Solid State Mater. Sci.* **20**, 55 (2016).
- [10] M.Y. Li, Z.H. Zhang, J.M. Kim. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 201901 (2011).
- [11] N. Saunders, A.P. Miodownik. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **11**, 278 (1990).
- [12] Powder Diffraction File (PDF 4+, 2018), Inorganic Phases Database, International Center for Diffraction Data (ICDD), Swarthmore, PA, USA.
(<http://www.icdd.com/products/pdf4.htm>)
- [13] A. Makovec, G. Erdélyi, D.L. Beke. *Thin Solid Films*, **520**, 2362 (2012).
- [14] Y. Zhong, C. Wang, J. Wang, H. Ma, S. Krishnamoorthy, V. Paley, Z. Weng, S. Jin. *Mater. Res. Lett.* **8**, 431 (2020).
- [15] Z.H. Zhang, C.W. Wei, J.J. Han, H.J. Cao, H.T. Chen, M.Y. Li. *Acta Mater.* **183**, 340 (2020).
- [16] V.G. Myagkov, L.E. Bykova, V.S. Zhigalov, A.A. Matsynin, D.A. Velikanov, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Compd.* **861**, 157938 (2021).

Редактор К.В. Емцев