

(with changing optimized parameters). Histograms of the computer experiments were fitted by various distributions. The best approximations were obtained by our own distribution, by lognormal distribution and by 3-parametric Weibull distribution. Analytical approximations for transient regimes are suggested.

Keywords: size effect, times to failure, 2D phase transformation, probability distribution, Kolmogorov-Avrami kinetics, flip-chip technology.

Одержано редакцією 25.11.2017

Прийнято до друку 24.12.2017

УДК 621.762:669.715.29

PACS 66.30.-h., 81.05.bx., 68.35.fx,
64.70.kd, 82.40.ck, 66.30.Ny

**В. М. Тютенко, В. В. Морозович, В. А. Дідук,
С. О. Колінько, Ю. О. Ляшенко**

ВПЛИВ SMAT ОБРОБКИ НА СТРУКТУРУ ЕЛЕКТРООСАДЖЕНИХ В СТАЦІОНАРНОМУ, РЕВЕРСНОМУ ТА СТОХАСТИЧНОМУ РЕЖИМАХ ПРОШАРКІВ МІДІ

Досліджено застосування низькочастотної поверхневої механічної обробки тертям за технологією SMAT до поверхонь електроосадженої в стаціонарному, реверсному імпульсному та стохастичному режимах міді на мідні підкладки. Методами рентгенівського дифракційного аналізу досліджено вплив SMAT обробки на мікроструктуру поверхневих прошарків міді, встановлено зміну текстури зразків. Аналіз уширення дифракційних ліній вказує не лише на подрібнення зерен, а і на наявність мікронапруг. Отримано зони дифузійної взаємодії між різного типу мідними поверхневими прошарками, в тому числі після їх SMAT обробки, та оловом. Встановлено особливості фазоутворення в цих контактних зонах засобами оптичної мікроскопії.

Ключові слова: наноструктуровані матеріали, інтенсивна пластична деформація, поверхнева механічна обробка тертям (SMAT), електролітично осаджені прошарки міді, твердофазні реакції міді і олова, рентгеноструктурний аналіз.

1. Вступ

Нові технологічні властивості наноструктурованих матеріалів детально досліджуються протягом останніх десятиріч. Порівняно з полікристалічними матеріалами наноструктуровані матеріали характеризуються особливим структурно-фазовим складом, термодинамічними та механічними властивостями [1]. Як правило, наноструктуровані матеріали отримують впливом інтенсивних пластичних деформацій

на об'ємні зразки або їх поверхневі прошарки [2, 3]. Одним із способів отримання наноструктурованих поверхневих прошарків є застосування поверхневої механічної обробки тертям (технології SMAT – Surface Mechanical Attrition Treatment) [4-7]. SMAT технологія обробки поверхні матеріалів полягає у швидкісному бомбардуванні поверхні металів або сплавів металічними кульками більш твердими за матеріал, що обробляється. Така обробка призводить до подрібнення приповерхневих зерен до нанорозмірів, що істотно впливає на властивості поверхневого прошарку матеріалу та спричинює зміни його структурного та фазового складу.

Властивості поверхневих прошарків міді суттєвим чином впливають на якість з'єднання електронних компонентів шляхом спаювання контактів. Тут важливим є структурний стан саме мідних контактів, що визначається як розмірами та взаємною орієнтацією зерен, технологією їх отримання, так і особливостями дефектного стану полікристалічної міді. Дефектність мідних контактів визначається, в основному, густиною та розподілом точкових дефектів (вакансій) та протяжних дефектів (дислокацій та їх консолідацій, меж зерен та їх структури). Різноманітний вплив описаних факторів призводить до відмінностей в процесі фазоутворення в контактній зоні між олов'яним припоєм та міддю, що потребує більш детального дослідження.

Як правило, мідні контакти отримують шляхом електролітичного осадження. Тому, важливою є розробка технології отримання прошарків міді з однорідною та бездефектною структурою. Теорія та технологія стаціонарного режиму електроосадження з застосуванням постійної напруги, що прикладається до електродів електрохімічної комірки, розроблено в науковій літературі найбільш детально [8]. Проте стаціонарний режим електроосадження має ряд недоліків, як, наприклад, нерівномірність товщини електроосаджених плівок. Це пов'язано з нестійкістю стаціонарного режиму електроосадження, коли флюктуаційно утворені виступи на електродах призводять до зменшення відстані між ними і, відповідно, до зростання потоку електроосадження на цих ділянках та прискореного росту сформованих виступів. Особливо актуальною є вказана проблема в процесах виготовлення електронних плат з відкритими та глухими отворами, які потребують мідної металізації. Для боротьби з таким явищем застосовуються різного типу неоднорідні в часі режими електроосадження [9-13], такі як імпульсний, коливальний, реверсивний (інверсний) режими електроосадження. Найбільш досконалі поверхневі покриття отримуються в режимі реверсного електроосадження [10], коли катод і анод періодично міняють місцями шляхом зміни полярності струму. При цьому енергетична ефективність процесу електроосадження знижується, так як певний проміжок часу нанесений прошарок міді найбільше стравлюється в місцях сформованих виступів.

В роботі [14] описано розроблену технологію стохастичного режиму електроосадження міді на мідні підкладки без застосування інверсних струмів. Описано застосування моделі генератора нелінійних коливань Чуа для побудови часового ряду стохастичних коливань напруги в околі двох стаціонарних значень, що розраховуються з поляризаційної кривої, що отримана відповідно до застосованих умов електролізу. Проведено аналіз впливу стаціонарного та стохастичного режимів електролітичного осадження на структуру отриманих прошарків міді на мідних підкладках. В ході виконання роботи створено апаратно-програмний комплекс для контролю процесу електролітичного осадження, проведено електроосадження міді на поверхню мідних пластинок за прикладення постійної або стохастичної напруги до електродів електрохімічної комірки, досліджено особливості кристалічної будови отриманих прошарків електроосадженої міді методами рентгенодифракційного аналізу та електронної растрової мікроскопії.

В роботі [15] описано технологію низькочастотної поверхневої механічної обробки тертям (SMAT – технології) та конструктивні особливості створеного пристрою для її здійснення на експериментальних зразках. В роботі проведено експериментальне дослідження засобами рентгенівського дифракційного аналізу деяких типів електролітично осаджених прошарків міді на мідних підкладках із аналізом структурного стану, що оброблені за технологією SMAT. Проведено вимірювання мікротвердості поверхневих прошарків, що характеризують вплив SMAT обробки на стан мідних полікристалічних прокатаних мідних пластин та електроосаджених прошарків.

Метою даної роботи є систематизоване застосування низькочастотної поверхневої механічної обробки тертям за технологією SMAT до поверхонь електроосадженої в стаціонарному, реверсному імпульсному та стохастичному режимах міді. Досліджено вплив низькочастотної SMAT обробки на мікроструктуру цих поверхневих прошарків міді методами рентгенівського дифракційного аналізу. Однією із задач роботи є відпрацювання технологічних прийомів отримання зони дифузійної взаємодії між різного типу мідними поверхневими прошарками, в тому числі після їх SMAT обробки, та оловом, встановлення особливостей фазоутворення в цих контактних зонах засобами оптичної мікроскопії.

2. Експериментальні методи отримання прошарків електроосадженої міді та їх пластичної деформації за SMAT технологією

2.1 Опис обладнання

Підготовка та дослідження зразків, а саме: шліфування та полірування пластинок полікристалічної міді, електролітичне осадження міді, термічний відпал зразків, аналіз зразків проводилось на штатному обладнанні, в тому числі застосовувались: модифікований рентгенівський дифрактометр ДРОН, оптичний мікроскоп Полам Р-312. В роботі вдосконалено та використано пристрій для керованого електролітичного осадження міді на мідні підкладки, принципова схема якого зображена на Рис.1. та експериментальну установку для механічної обробки зразків (SMAT – технології).

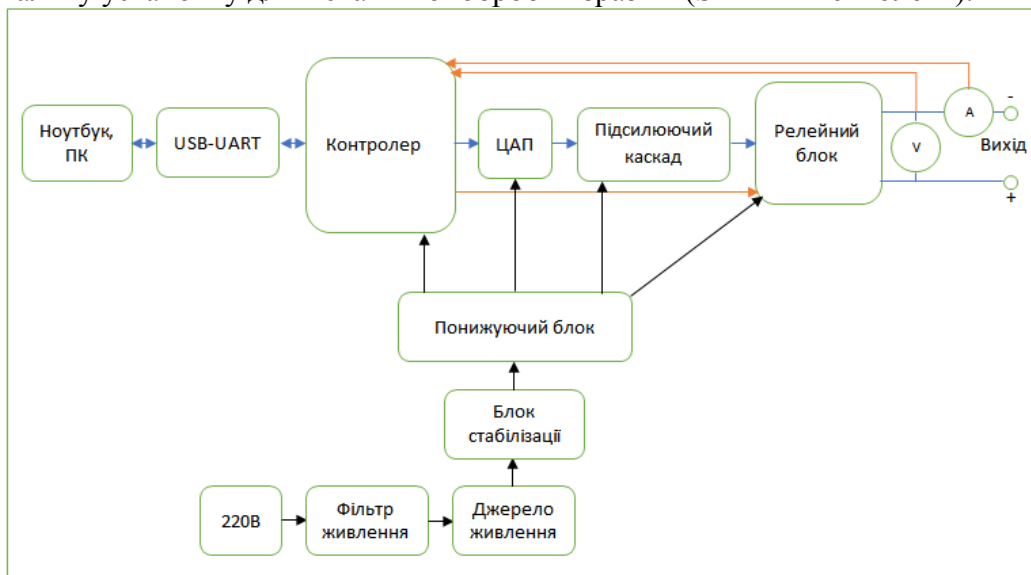


Рис. 1. Принципова блок-схема установки для керованого електролітичного осадження.

Для управління процесом електролітичного осадження розроблено апаратно-програмний комплекс. Приладом можна керувати безпосередньо з комп'ютера, задаючи потрібний режим електроосадження в розробленому програмному середовищі. Спочатку розраховується часова залежність напруги. Отримані значення напруги через задані проміжки часу надсилаються через перетворювач USB-UART в розроблений контролер [14]. Далі сигнал перетворюється в аналоговий тип за допомогою ЦАП та йде на підсилюючий каскад. Після цього отримана напруга прикладається до електродів електролітичної комірки. В пристрої реалізовано процедуру вимірювання напруги та сили струму в електролітичній комірці з використанням зворотного зв'язку контролера з ПК. Завдяки цій функції відбувається фіксація реальних значень напруги та сили струму [14].

В низькочастотному SMAT пристрої роль генератора коливань виконує електромеханічний коливальний механізм потужністю 10 Вт, який було підключено до генератора звукових коливань через підсилювач потужності з низьким вхідним опором. Частота коливань становила 25 Гц, в центрі діафрагми закріплено поршень діаметром 24 мм. Камера, в якій відбувається коливання поршня та рух кульок, виконана з тонкостінної трубки. В пристрої для SMAT обробки в ролі робочого тіла використовуються кульки з нержавіючої, немагнітної сталі, з гладкою поверхнею AISI 304L діаметром 3.175 мм. Камера, зразок, магніт під час обробки нерухомі, лише котушка разом з закріпленою на ній площадкою коливаються вздовж вертикальної осі. Пристрій для SMAT обробки має невеликі розміри, що дозволяє розміщувати його під ковпаком вакуумного посту для проведення обробки у вакуумі, аргоні тощо [15].

2.2 Підготовка та виготовлення зразків

Перед електролітичним осадженням міді мідні пластинки, розмірами 10*10 мм, пройшли процес шліфування та полірування. Поверхню зразків необхідно підготовлювати для активації процесу електролітичного осадження [16] - для цього було приготовлено хімічний розчин, склад якого описано в [15].

Для проведення електролітичного осадження міді на мідні пластинки було підготовлено електроліт наступного складу $0,36\text{M}\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,22\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$ [17]. В якості катоду використовувалась мідна пластина, на аноді був закріплений необхідний зразок. Відстань між катодом і анодом була фіксована – 5 см. Електроліт використовувався за температури 20°C [18], час осадження – 60 хв. Під час електролітичного осадження використовувались такі параметри електричного джерела: діапазон електричної напруги: 0,5-0,85 В, діапазон сили струму: 0,055-0,095 А/см² (див. Таб. 1).

Для проведення експерименту було виготовлено десять типів зразків (див. Табл. 1). Електролітичне осадження міді на мідні пластинки проводилося в 2 стаціонарних режимах, що відповідають точкам 1 і 2 на рис. 2, в реверсному імпульсному та стохастичному режимах (Рис.3). Товщина нанесеного прошарку становила 40 – 50 мкм.

Таблиця 1

Характеристика виготовлених зразків

Назва	Режим електролітичного осадження та обробки	Параметри SMAT обробки	Параметри електролітичного осадження
Зразок 1	Без електролітичного осадження		
Зразок 2	Без електролітичного осадження, SMAT	60 хв	

Продовження таблиці 1			
Зразок 3	Стаціонарний режим (точка 1, Рис. 2)		$U=0,5В; j=0,07А/см^2$
Зразок 4	Стаціонарний режим (точка 1, Рис. 2), SMAT	60 хв	$U=0,5В; j=0,07А/см^2$
Зразок 5	Стаціонарний режим (точка 2, Рис. 2)		$U=0,85В; j=0,08А/см^2$
Зразок 6	Стаціонарний режим (точка 2, Рис. 2), SMAT	60 хв	$U=0,85В; j=0,08А/см^2$
Зразок 7	Реверсний імпульсний режим		$U=-0,5 - 0,35В;$ $j= 0,065-0,095 А/см^2$ Скважність 0,4 Період імпульсів: 3с
Зразок 8	Реверсний імпульсний режим, SMAT	60 хв	$U=-0,5 - 0,35В;$ $j= 0,065-0,095 А/см^2 ;$ Скважність 0,4 Період імпульсів: 3с
Зразок 9	Стохастичний режим		$U= 0,25-0,65В;$ $j= 0,055-0,085А/см^2$
Зразок 10	Стохастичний режим, SMAT	60 хв	$U= 0,25-0,65В;$ $j= 0,055-0,085А/см^2$

Відповідна до заданих умов електролізу, розмірів зразків (10*10 мм) та відстані між катодом та анодом (5 см) поляризаційна крива зображена на Рис. 2.

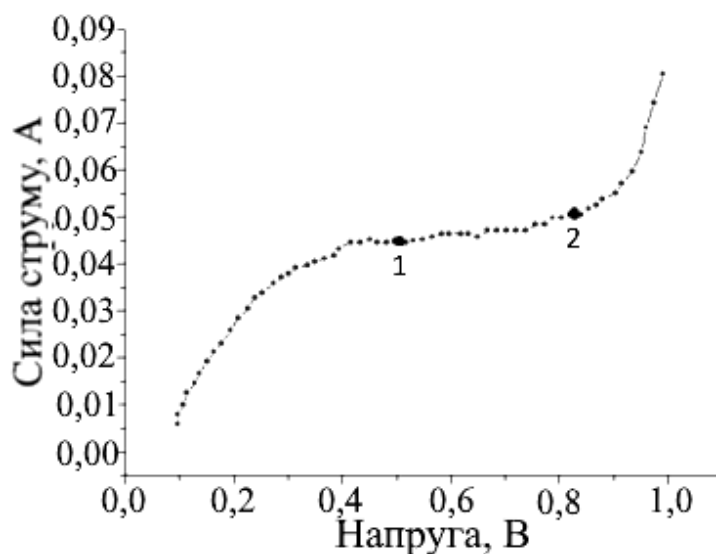


Рис. 2. Поляризаційна крива електролітичного осадження міді.

На Рис. 3 зображено часові залежності зміни напруги в електролітичній комірці в випадку нестаціонарних режимів електроосадження.

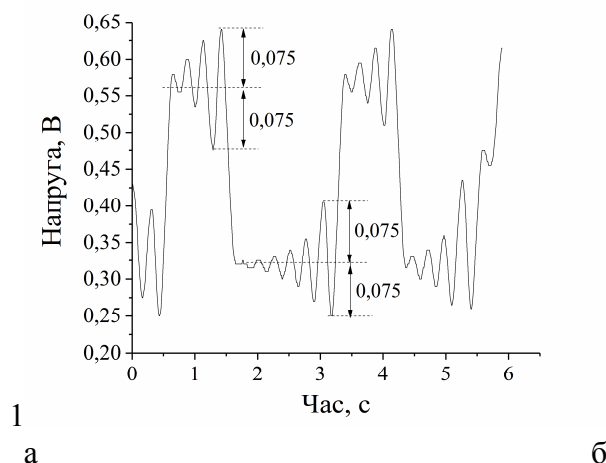


Рис. 3. Залежність напруги на електродах від часу: а) реверсний імпульсний режим [10]; б) стохастичний режим [14].

В якості джерела напруги для електролітичного осадження використовувався апаратно-програмний комплекс, будову та принцип роботи якого описано в роботі [14].

В режимі стохастичних коливань (генератор Чуа) мінімальне значення напруги становило 0,25 В, максимальне 0,65В. Значення напруги в часі змінювалася випадковим чином між двома стаціонарними точками. Біля нижньої (0,33 В) та верхньої (0,56 В) стаціонарних точок відхилення напруги становила 0,075 В.

Після виготовлення зразків їх було занурено в рідке олово (250°C), поверхні зразків і олов'яного розплаву були заздалегідь оброблені комерційним каніфольним м'яко-активованим (КМА) флюсом (Weld Team Decarant Liquid, Lincoln Electric Group) [17]. Потім зразки були поміщені в кварцову трубку з атмосферою Ar і термічно відпалені в муфельній печі за температури 210°C протягом 96 годин. Зразки охолоджувалися на повітрі до кімнатної температури.

3. Дослідження виготовлених зразків

Отримані зразки були досліджені методом рентгеноструктурного аналізу на рентгенодифрактометрі ДРОН у монохроматичному FeK_α -випромінюванні. Аналізуючи уширення піків на дифрактограмах можна визначити наявність мікронапруг та дрібнодисперсність зразків [див. Додаток 1]. Для аналізу зразків в якості еталона Си бралися дифрактограма відпаленого порошку міді (див. Рис. 4а).

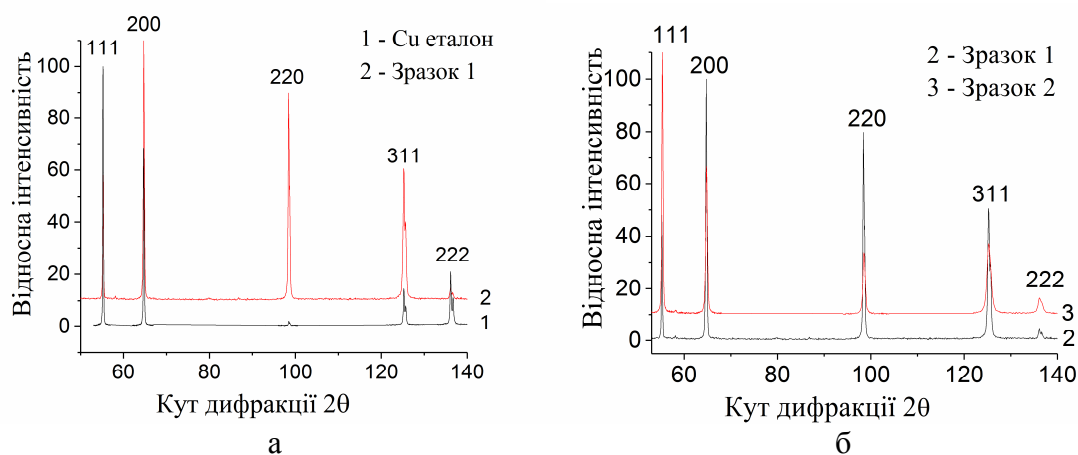


Рис. 4. Дифрактограми зразків міді: а) відпалений порошок міді (лінія 1) та Зразок 1 (лінія 2); б) Зразок 1 (лінія 2) та Зразок 2 (лінія 3).

Спочатку було проаналізовано дифрактограми Зразків 1 і 2 (див. Рис. 4б) на наявність мікронапруг та встановлення рівня мікродисперсності. Для кращого сприйняття лінії дифрактограм зразків на рисунках були віднормовані в межах 100 одиниць та рознесені відповідно на 10 одиниць відносних інтенсивностей.

В результаті аналізу отриманих дифрактограм було встановлено, що у відпаленого порошку міді (лінія 1) переважає орієнтація площин (111). В Зразку 1 переважають зерна з орієнтацією площин (200) та (220), про що свідчить висота відповідних піків. Аналіз дифрактограм Зразка 1 та відпаленого порошку міді показав, що в прокатаній міді присутня характерна аксіальна текстура (220), на відміну від еталонного зразка Cu (див. Рис. 4а). Порівняння дифрактограм Зразків 1 і 2 (див. Рис. 4б) показало, що після SMAT обробки піки уширюються, що спричинено наявністю мікронапруг та зменшенням розмірів зерен.

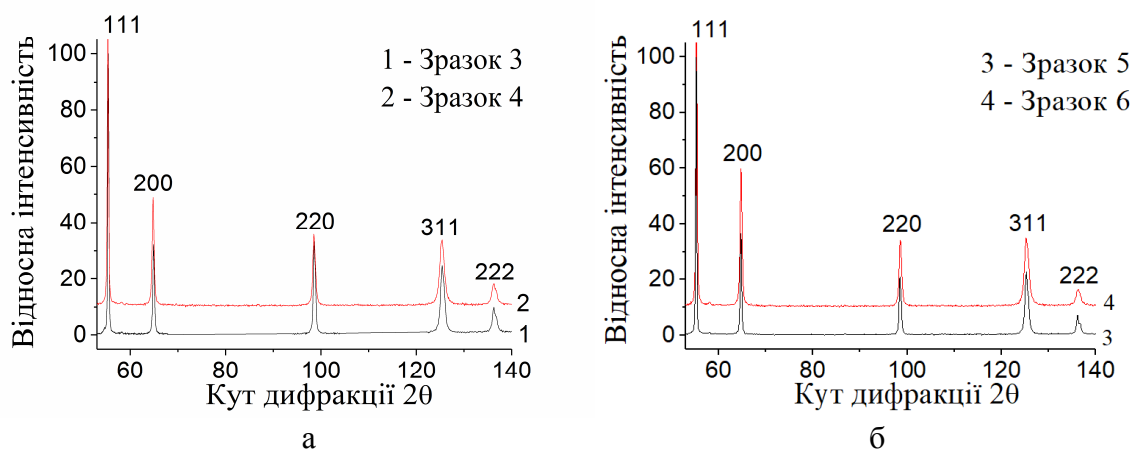


Рис. 5. Дифрактограми зразків міді: а) Зразок 3 (лінія 1) та Зразок 4 (лінія 2); б) Зразок 5 (лінія 3) та Зразок 6 (лінія 4).

Після електролітичного осадження міді на мідні підкладки в стаціонарних режимах 1 та 2 також було проведено рентгеноструктурний аналіз зразків (див. Рис. 5а). Аналіз дифрактограм вказує на те, що в Зразку 3 розмір зерен менший, порівняно з вихідним зразком міді [див. Табл. 2]. В Зразку 4, що отриманий після SMAT обробки Зразка 3 (див. Рис. 5а), піки уширилися за рахунок зменшення розмірів зерен та появи мікронапруг. На Рис. 5б приведено порівняння дифрактограм Зразка 5 (лінія 3) та Зразка 6 (лінія 4). Видно, що після SMAT обробки Зразка 5 піки уширюються. Це уширення спричинене зменшенням розміру зерен та виникненням мікронапруг в зразку. Після електролітичного осадження в стаціонарному режимі (точка 1, Рис. 2) утворюється текстурована поверхня міді з переважною орієнтацією площин (200), (220) та (311). У випадку електролітичного осадження в стаціонарному режимі (точка 2, Рис. 2) спостерігається переважна орієнтація площин (111). Механічна обробка Зразка 3 за SMAT технологією призводить до зменшення кількості зерен з орієнтацією площин (200) та (220). Тобто, після механічної обробки Зразка 3 відновлюється структура з переважною орієнтацією площин (111).

Інші типи зразків (Рис. 6) були виготовлені з застосуванням процесу електролітичного осадження міді в нестационарних режимах.

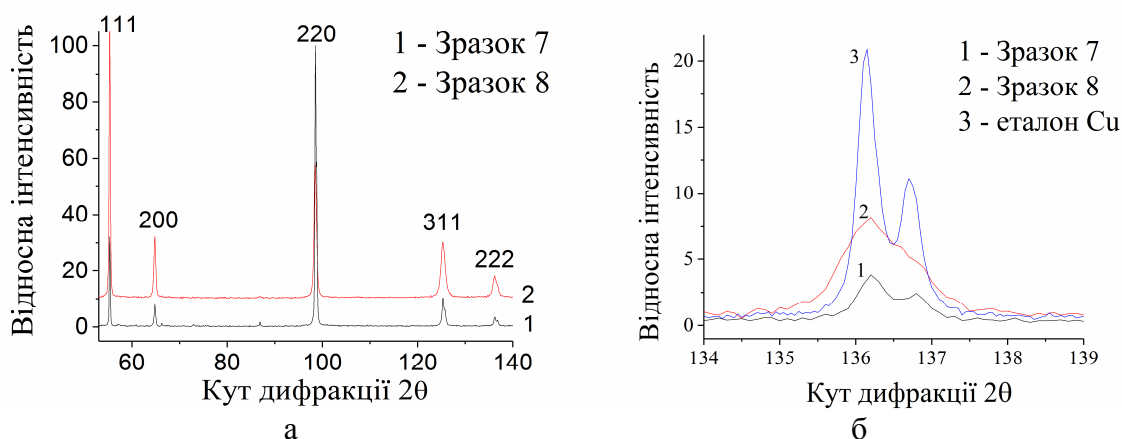


Рис. 6. Дифрактограми зразків міді електроосаджених в реверсному імпульсному режимі: а) Зразок 7 (лінія 1) та Зразок 8 (лінія 2); б) Зразок 7 (лінія 1), Зразок 8 (лінія 2) та еталону Cu (лінія 3) за кутів дифракції 52°-58°.

На Рис. 6 приведено дифрактограми зразків, що були електроосаджені в реверсному імпульсному режимі. В результаті аналізу отриманих дифрактограм було встановлено, що в Зразку 7 переважає орієнтація площин (220). Після механічної обробки кількість зерен з орієнтацією (220) зменшується, а кількість зерен з орієнтацією площин (111) збільшується (Рис 6а).

Також встановлено, що після SMAT обробки в Зразку 7 зникає дублетність в лінії від площин (222) (лінія 2, Рис. 6б). Це відбувається внаслідок уширення піків, що спричинено виникненням мікронапруг та зменшенням розмірів зерен.

Проведений аналіз дифрактограм Зразка 9 та Зразка 10 показав, що після електролітичного осадження в стохастичному режимі в зразках переважає орієнтація площин (111), (200) та (220). Після SMAT обробки переважною орієнтацією площин стала (111) (див. Рис. 7а, лінія 2), що є подібним до дифрактограми вихідного зразка. Для Зразка 10 також притаманне уширення піків, що спричинене зменшенням розмірів зерен та наявністю мікронапруг (Рис. 7б).

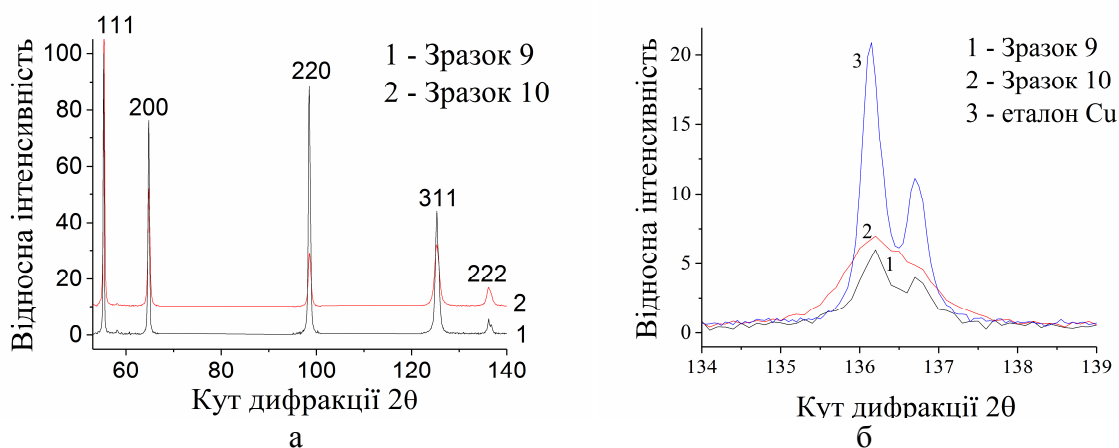


Рис. 7. Дифрактограми зразків міді електроосаджених в стохастичному режимі: а) Зразок 9 (лінія 1) та Зразок 10 (лінія 2); б) Зразок 9 (лінія 1), Зразок 10 (лінія 2) та еталону Cu (лінія 3) за кутів дифракції 52°-58°.

В Табл. 2 подано інформацію про розраховані мікроструктурні характеристики зразків.

Мікроструктурні характеристики зразків

Назва	Кути дифракційних піків 2θ , град.	Напівширини a B	Фізичне уширення β	Розмір ОКР D_{HKL} , Å	Відносна деформація $\Delta d/d$, %
Еталон Cu	55,2; 136,15	0,160; 0,311			
Зразок 1	55,179; 136,097	0,162; 0,360	0,01; 0,0909	205,3	0,9
Зразок 2: Зразок 1+ SMAT	55,242; 136,151	0,205; 0,657	0,0705; 0,4114	109,2	4,3
Зразок 3	55,357; 136,223	0,221; 0,581	0,0886; 0,3330	45,36	1,5
Зразок 4: Зразок 3+ SMAT	55,262; 136,172	0,265; 0,801	0,1359; 0,5582	19,23	2,5
Зразок 5	55,241; 136,135	0,194; 0,425	0,0340; 0,114	87,57	0,7
Зразок 6: Зразок 5+ SMAT	55,316; 136,136	0,290; 0,770	0,1621; 0,5267	17,35	3,0
Зразок 7	55,275; 136,209	0,180; 0,411	0,0400; 0,1514	102,6	1,2
Зразок 8: Зразок 7+ SMAT	55,392; 136,123	0,264; 0,709	0,1348; 0,3980	15,94	4
Зразок 9	55,261; 136,169	0,181; 0,370	0,0413; 0,0590	89,69	0,6
Зразок 10: Зразок 9+ SMAT	55,334; 136,131	0,269; 0,778	0,1401; 0,5349	30,0	4,1

На Рис. 8 приведено гістограми мікроструктурних характеристик Зразків 1-10, а саме областей когерентного розсіювання (ОКР) та відносної деформації.

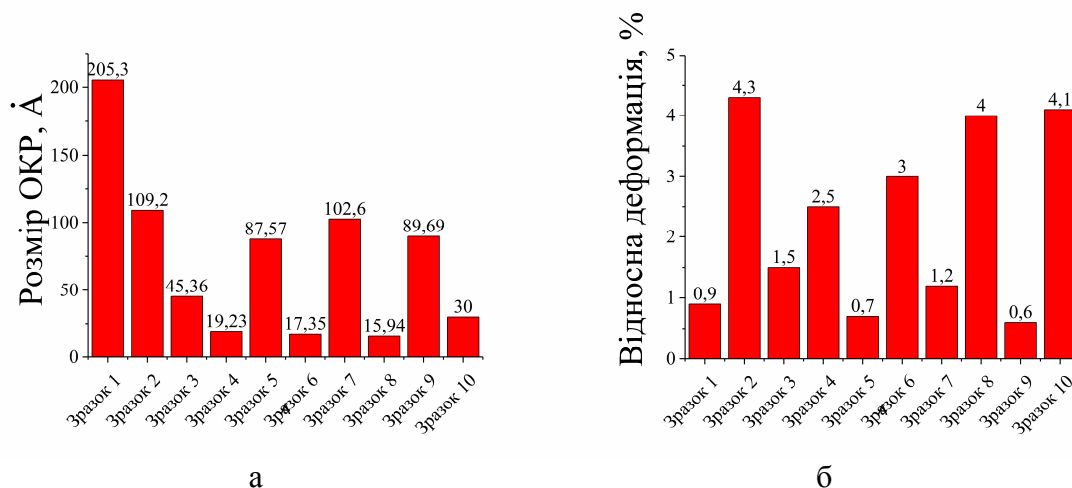


Рис. 8. Гістограми мікроструктурних характеристик Зразків 1-10: а) розмір ОКР; б) відносна деформація.

З гістограм видно, що SMAT обробка зразків призводить до зменшення розмірів зерен (Рис. 8а) та збільшення відносної деформації (Рис. 8б). Також було встановлено,

що після електролітичного осадження міді розмір зерен зменшується, порівняно з розмірами зерен в полікристалічній мідній підкладці.

Після термічного відпалу Зразків 1-10, попередньо занурених в олово, в муфельній печі за температури 210°C протягом 96 годин в атмосфері Ar, їх було досліджено на оптичному мікроскопі Полам Р-312. Видно, що на інтерфейсі формуються дві інтерметалічні фази Cu_3Sn та Cu_6Sn_5 (Рис. 9).

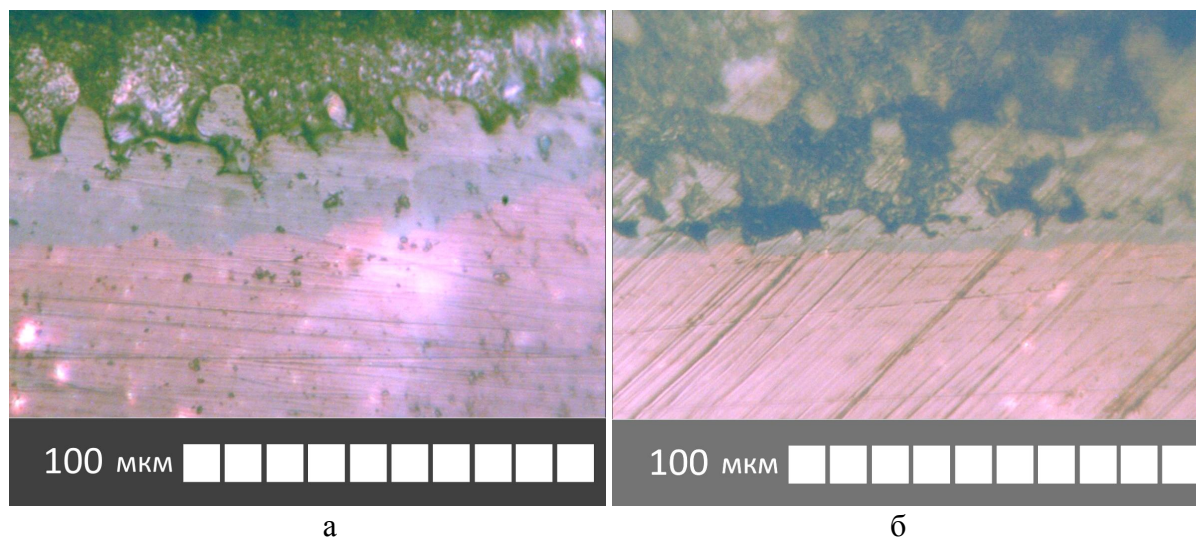


Рис. 9. Оптичний знімок поверхні зразків: а) Зразок 1; б) Зразок 2.

В результаті аналізу оптичних зображень засобами графічного редактора, було розраховано середню товщину фази Cu_3Sn в досліджуваних зразках. Для цього засобами графічного редактора було виділено область фази Cu_3Sn (Рис. 10), потім визначалась площа виділеної області в пікселях. Шляхом ділення отриманої площі фази на її довжину було розраховано середню товщину прошарку фази Cu_3Sn .

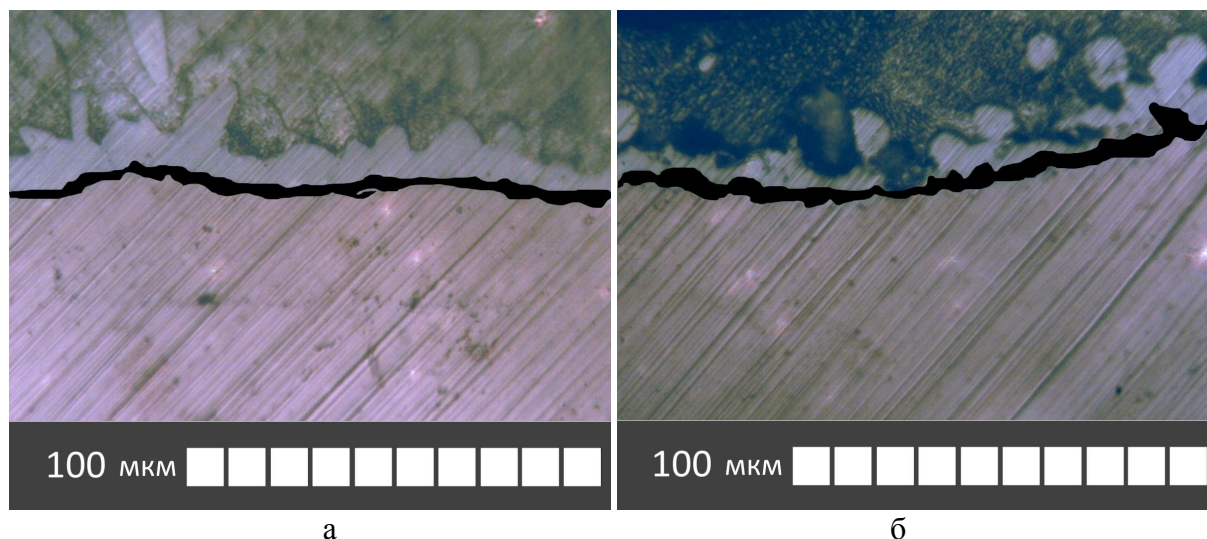


Рис. 10. Оптичний знімок поверхні зразків: а) Зразок 9; б) Зразок 10.

Аналіз зображення отриманих зразків показав, що максимальні розміри середньої товщини прошарку фази Cu_3Sn - 13,6 мкм, а мінімальні – 3,1 мкм (див. Рис. 11).

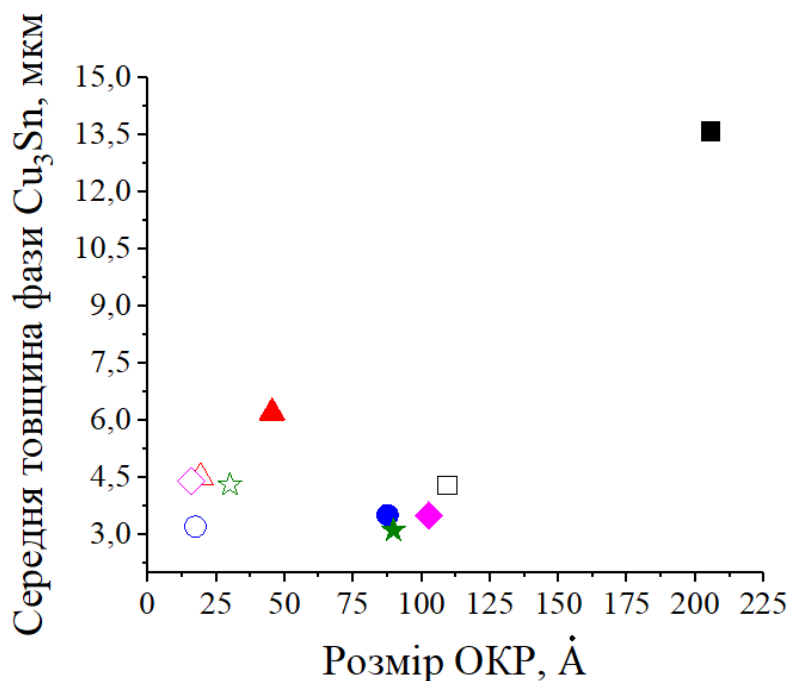


Рис. 11. Залежність середньої товщини фази Cu_3Sn від розміру ОКР: Зразок 1(■), Зразок 2(□), Зразок 3(▲), Зразок 4(△), Зразок 5(●), Зразок 6(○), Зразок 7(◆), Зразок 8(◇), Зразок 9(★), Зразок 10(☆).

Згідно з Рис. 11 в зразках, що оброблені за SMAT технологією, середня товщина фази Cu_3Sn , що виростає після дифузійного відпалу є приблизно однаковою (~4мкм). Найбільше значення середньої товщини прошарку фази Cu_3Sn спостерігається у Зразку 1 (полірована вихідна пластинка Cu). Було також встановлено, що електролітичне осадження міді призводить до зменшення середньої товщини фази Cu_3Sn .

4. Висновки

В роботі відпрацьовано технологію отримання прошарків електроосадженої в стаціонарному, реверсному імпульсному та стохастичному режимах міді на мідні підкладки. Для контролю процесу електроосадження використано розроблений автоматизований програмно-апаратний комплекс. За допомогою розробленого пристрою для низькочастотної поверхневої механічної обробки тертям (SMAT обробки) здійснено модифікацію поверхневих прошарків зразків міді, що отримані після електроосадження на мідні підкладки.

Методами рентгенівського дифракційного аналізу досліджено вплив SMAT обробки на мікроструктуру поверхневих прошарків міді. Проведені розрахунки показали, що уширення дифракційних ліній від зразків, що отримані після електролітичного осадження міді на мідні пластинки, зв'язано зі зменшенням розмірів зерен. Після обробки зразків за SMAT технологією також спостерігається уширення дифракційних піків. Однак, на відміну від зразків з електролітично осадженими прошарками міді, в цих зразках уширення піків вказує не лише на подрібнення зерен, а й на наявність мікронапруг. Було встановлено, що після обробки зразків за SMAT технологією розмір ОКР зменшиться приблизно вдвічі в усіх розглянутих зразках.

Отримані результати рентгеноструктурного аналізу дозволяють зробити такі висновки: після електролітичного осадження утворюється текстурована поверхня міді з

орієнтацією площин (200) та (220). Після механічної обробки за SMAT технологією відновлюється структура з переважною орієнтацією площин (111).

Електролітичне осадження міді приводить, також, до зменшення середньої товщини фази Cu_3Sn , що дифузійно виростає в контактній зоні після термічного відпалу. Встановлено, що в оброблених за SMAT технологією зразках середня товщина фази Cu_3Sn менша, ніж в необроблених за цією технологією зразках, що потребує подальшого і більш детального дослідження.

Подяки

Автори висловлюють подяку доц. Королю Я.Д. за змістовні дискусії та допомогу у виконанні дослідження. Робота виконана в рамках прикладної держбюджетної теми МОН України (номер державної реєстрації 0117U000577).

Список використаної літератури:

1. Glaiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Glaiter // Acta Materialia, – 2000. – Vol. 48. – P. 1-29.
2. Мазилкин А. А. Структурные изменения в алюминиевых сплавах при интенсивной пластической деформации / А. А. Мазилкин, Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова // ФТТ, – 2007. – Т. 49. – С. 824-829.
3. Wang J. T. Heterogeneity and anisotropy in properties of copper processed by equal channel angular pressing / J. T. Wang, Z. Z. Du, F. Kang, G. Chen // Materials Science Forum, – 2006. – Vol. 503-504. – P. 663-668.
4. Lu K. Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials-presentation of the concept behind a new approach / K. Lu, J. J. Lu // Mater. Sci. Technol, – 1999. – Vol. 15, № 3. – P. 193-197.
5. Lu K. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment / K. Lu, J. Lu // Materials Science and Engineering: A, – 2004. – Vol. 375-377. – P. 38-45.
6. Zhang Y. S. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of pure copper / Y. S. Zhang, Z. Han, K. Wang, K. Lu // Wear, – 2006. – Vol. 260 – P. 942-948.
7. Chan H. Development of surface mechanical attrition treatment (SMAT) and electrodeposition process for generating nanostructured materials and study of their tensile properties / H. Chan // The Hong Kong Polytechnic University, – 2010. – 21. – p. 190.
8. Беленький М. А. Электроосаждение металлических покрытий: Справочник / М. А. Беленький, А. Ф. Иванов // М.: Металлургия, – 1985. 292 с.
9. Попов К. I. Morphology of electrochemically and chemically deposited metals / К. I. Попов, S. S. Djokic, N. D. Nikolic, V. D. Jovic // Switzerland: Springer, – 2016. 379 p.
10. Медведев А. Импульсная металлизация печатных плат / А. Медведев, П. Семенов // Технологии в электронной промышленности, – 2005. – № 3. – С. 68-70.
11. Sheshadri B. S. The effect of alternating current on the morphology of electrodeposited copper electrodeposition and surface treatment / B. S. Sheshadri, H. V. Setty // Electrodeposition and Surface Treatment. – 1973. – Vol. 2, № 74. – P. 223-231.

12. Килимник А. Б. Электрохимические процессы на постоянном и переменном токе / А. Б. Килимник // Вестник ТГТУ. – 2008. – Т. 14, № 4. – С. 903-916.
13. Стевич З. Управление импульсным режимом в гальванотехнике / З. Стевич, М. Райчич-Вуясинович, З. Стоилькович // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2003. – № 5. – С. 51-52.
14. Ніколенко Ю. В. Розробка та застосування апаратно-програмного комплексу у правлінні процесом електролітичного осадження міді в режимі стохастичних коливань / Ю. В. Ніколенко, В. А. Дідук, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2016. №1. – С. 27-29.
15. Дерев'янку С. І. Дослідження впливу поверхневої механічної обробки тертям за технологією SMAT на властивості електроосаджених прошарків міді / С. І. Дерев'янку, В. М. Тютенко, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2016. №1. – С. 44-45.
16. Капица М. Гальваническая металлизация в производстве печатных плат / М. Капица // Технологии в электронной промышленности. – 2006. №2. – С. 20-24.
17. Yin L. On the root cause of Kirkendall voiding in Cu_3Sn /L. Yin, P. Borgesen // Journal of Materials Research. – 2011. – Vol. 26, №3ю – 455-466.
18. Ущатовський Д. Ю. Спосіб керування морфологією катодного осаду на основі визначення електрохімічного опору процесу електроосадження міді / Д. Ю. Ущатовський, О. В. Лінючева, М. І. Донченко, М. В. Бик, А. С. Цимбалюк // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2016. №2. – С. 114-121.
19. Русаков А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков // Московская типография №4, – 1976. 475 с.
20. Штольц А. К. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах // А. К. Штольц, А. И. Медведев, Л. В. Курбатов // Екатеринбург: ГОУ-ВПО-УГТУ-УПИ, 2005. – С. 16-17.

References

1. Glaiter H. (2000). Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 48, 1-29.
2. Mazilkin A. A., Straumal B. B., Protasova S. G. (2007). Structural changes in aluminum alloys with intensive plastic deformation. *FTT (FTT)*, 49(5), 824-829.
3. Wang J. T., Du Z. Z., Kang F., Chen G. (2006). Heterogeneity and anisotropy in properties of copper processed by equal channel angular pressing. *Materials Science Forum*, 503-504, 663-668.
4. Lu K., Lu J. (1999). Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials-presentation of the concept behind a new approach. *J Mater Sci Technol*, 15, 193.
5. Lu K., Lu J. (2004). Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 375-377, 38-45.
6. Zhang Y. S., Han Z., Wang K., Lu K. (2006). Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of pure copper. *Wear*, 260, 942-948.

7. Chan H. (2010). Development of SMAT and electrodeposition process for generating nanostructured materials and study of their tensile properties. *The Hong Kong Polytechnic University*, 21, 190.
8. Belenkyi M. A., Ivanov A. F. (1985). Electrodeposition of metal coatings: Handbook. Moscow: Metallurgy (in Rus).
9. Popov K. I., Djokic S. S., Nikolic N. D., Jovic V. D. (2016). Morphology of electrochemically and chemically deposited metals. Switzerland: Springer.
10. Medvedev A. A., Semenov S. (2005). Pulsed metallization of printed circuit boards. *Tekhnologiy V Elektronnoi Promyshlennosti (Technology in the Electronic Industry)*, 3, 68-70.
11. Sheshadri B. S., Setty H. V. (1973). The effect of alternating current on the morphology of electrodeposited copper electrodeposition and surface treatment. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 2(74), 223-231.
12. Kilimnik A. B. (2008). Electrochemical processes on direct and alternating current. *Vestnik TGTU (Bulletin of TSTU)*, 14(4), 903-916.
13. Stevich Z., Raychich-Vuyasinovich M., Stoilkovich Z. (2003). Control of impulse mode in electroplating. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature (Technology and design in electronic equipment)*, 5, 51-52.
14. Nikolenko Yu. V., Diduk V. A., Korol Ya. K., Lyashenko Yi. O. (2016). Development and application of the hardware and software complex in the board by the process of electrolytic deposition of copper in the mode of stochastic oscillations. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Serii «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, 1, 27-29.
15. Derev'yanko S. I., Tiutenko V. M., Korol Ya. D., Lyashenko Yi. O. (2016). Investigation of the influence of surface mechanical treatment of friction on the technology of SMAT on the properties of electrically deposited layers of copper. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Serii «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, 1, 44-45.
16. Kapica M. (2006). Galvanic metallization in the production of printed circuit boards. *Tekhnologii v elektronnoy promyshlennosti (Technologies in the electronics industry)*, 2, 20-24.
17. Yin L., Borgesen P. (2011). On the root cause of Kirkendall voiding in Cu_3Sn . *Journal of Materials Research*, 26(3), 455-466.
18. Ushchapovs'kiy D. Yu., Linyucheva O. V., Donchenko M. I., Bik M. V., Tsimbalyu A. S. (2016). Manual of management of the morphology of cathode sediment on the basis of determination of electrochemical resistance of the process of electrodeposition of copper. *Naukovi Visti NTUU «KPI» (Scientific reports of NTUU "KPI")*, 2, 114-121.
19. Rusakov A. A. (1971). X-ray of metals. Moscow: Moscow printing house (in Rus).
20. Shtol'ts A. K., Medvedev A. I., Kurbatov L. V. (2005). X-ray analysis of microstresses and the size of the regions of coherent scattering in polycrystalline materials. *Yekaterinburg: GOU-VPO-UTTU-UPI (Yekaterinburg: GO-WEI USTU)*, 16-17.

Додаток 1. Процедура розрахунку факторів уширення піків дифрактограм.

Аналізуючи піки дифрактограм можна встановити наступне:

1. Істинне фізичне уширення β інтерференційної лінії може бути знайдена методом апроксимації гладкими функціями (розподіл Гаусса, Коші та проміжного розподілу) [19]:

$$\beta_1 = B - b \text{ (розподіл Коші)}$$

$$\beta_2 = (1/2)(B - b + \sqrt{B(B - b)}) \text{ (проміжний розподіл)}$$

$$\beta_3 = \sqrt{B^2 - b^2} \text{ (розподіл Гаусса).}$$

2. Експериментальна загальна ширина ліній досліджуваного зразка B , виправлена на дублетність, є пов'язана з істинним фізичним уширенням цієї лінії β та експериментальною загальною шириною лінії еталона, виправленої на дублетність. Вона обчислюється за виразом [20]:

$$B = \frac{\beta \cdot b}{\int g(\theta - \theta_0) \cdot f(\theta - \theta_0)} \quad (1)$$

3. Аналогічно, β – істинне фізичне уширення лінії досліджуваного зразка, пов'язане з уширенням лінії досліджуваного зразка, що викликано мікронапругами решітки m та уширеннями лінії із-за дисперсності блоків n , виразом:

$$\beta = \frac{m \cdot n}{\int N(\theta - \theta_0) \cdot M(\theta - \theta_0)} \quad (2)$$

Якщо з умов експерименту можна встановити, що істинне фізичне уширення лінії викликане винятково мікронапругами або зменшенням розміру кристалів до величини меншої 0,1 мікрона, то величина відносної мікрореформації решітки ($\Delta d/d$) та розмір кристалів (D_{HKL}) можуть бути обраховані за виразами:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta}{4 \cdot \text{tg} \theta_{HKL}}, \quad (3)$$

$$D_{HKL} = \frac{0,94\lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{HKL}}. \quad (4)$$

В цьому випадку, перед тим як обраховувати рівень мікронапруги та розмір областей когерентного розсіювання (ОКР), необхідно встановити, яка доля участі обох факторів в фізичному уширенні кожної лінії. Тобто, необхідно окремо розрахувати параметри m (величина мікронапруги) та n (дисперсність блоків) з співвідношень:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{m}{4 \cdot \text{tg} \theta_{HKL}}, \quad (5)$$

$$D_{HKL} = \frac{0,94\lambda}{n \cdot \cos \theta_{HKL}}. \quad (6)$$

В цьому випадку, перед тим, як обраховувати мікронапруги та розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) в зразку, необхідно встановити, яка доля участі обох факторів в фізичному уширенні кожної лінії, тобто потрібно окремо знайти параметри

m (величина мікронапруги) та n (дисперсність блоків). Величини m та n можна знайти з наступних співвідношень:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\operatorname{tg}\theta_2}{\operatorname{tg}\theta_1}, \quad (7)$$

$$\frac{n_1}{\beta_1} = \frac{1}{2} \left(1 - 4 \frac{m_1}{\beta_1} + \sqrt{8 \frac{m_1}{\beta_1} + 1} \right), \quad (8)$$

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\left[\frac{1}{2} \cdot \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2} \left(1 - 4 \frac{m_1}{\beta_1} + \sqrt{8 \frac{m_1}{\beta_1} + 1} \right) + 2 \frac{m_1}{\beta_1} \cdot \frac{\operatorname{tg}\theta_2}{\operatorname{tg}\theta_1} \right]^2}{\frac{1}{2} \cdot \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2} \left(1 - 4 \frac{m_1}{\beta_1} + \sqrt{8 \frac{m_1}{\beta_1} + 1} \right) + 4 \frac{m_1}{\beta_1} \cdot \frac{\operatorname{tg}\theta_2}{\operatorname{tg}\theta_1}}. \quad (9)$$

Отже, порівнюючи дифрактограми досліджуваних зразків з дифрактограмою еталону і використовуючи формули (3) - (6), можна визначити мікроструктурні характеристики цих зразків: m (величину мікронапруги) та n (дисперсність блоків).

Summary. *Tiutenko V. M., Morozovych V. V., Diduk V. A., Kolinko S. O., Liashenko Yu. O. The influence of SMAT processing on microstructure of copper films electroplated in steady-state, reversed impulse and stochastic regimes.*

In the paper we investigate the application of low-frequency mechanical processing by friction (SMAT technology) of copper films to polished polycrystalline copper in steady-state, reversed impulse and stochastic regimes. X-ray diffraction methods were used in order to reveal the influence SMAT processing on microstructure of surface layers of electroplated copper. We found broadening of diffraction peaks measured for electroplated copper, which indicates the grain refinement. The same effect is observed after SMAT processing of surfaces. But in later case this broadening is also due to appearing of microstresses inside the processed surface layers. Obtained results of x-ray analysis allow us to make following conclusions: the textured surface of copper with preferential (220) orientation appears after electroplating. The grains become misoriented again after SMAT processing of the electroplated layer. The binary Cu/Sn diffusion couples were prepared on the basis of various (electroplated and/or SMAT processed) copper substrates. It was found that the average thickness of Cu₃Sn reaction layer formed at the reaction interface is much lower for the case of SMAT processing of the involved copper substrate.

Keywords: Nanocrystalline materials, intensive plastic deformation, Surface mechanical attrition treatment (SMAT), electroplated copper, copper/tin solid state reactions, X-ray diffraction analysis.