

The Effect of Graphene on the Phenomena Occurring at the Interface Between Liquid SAC305 and Solid Cu Substrate

Aleksandra Dybel

Streszczenie

Nadmierny wzrost związków międzymetalicznych (IMC) podczas zwilżania reaktywnego pomiędzy ciekłymi stopami na bazie cyny a podłożem miedzianym stanowi poważne wyzwanie w przemyśle mikroelektronicznym. Z uwagi na kruchość i możliwość pęknięcia, zalecane jest, by ograniczyć wielkość tworzącej się w procesie lutowania warstwy faz międzymetalicznych (IMC).

Dlatego też poszukuje się rozwiązań, które mogłyby pomóc w osłabieniu mechanizmów dyfuzyjnych pomiędzy ciekłym lutem a podłożem, co wiąże się także z zahamowaniem rozrostu tej warstwy. Jednym z materiałów, który potencjalnie mógłby być wykorzystany w tym celu jest grafen, który z uwagi na swoją strukturę, wykazuje właściwości barierowe. Dlatego też, ważnym jest zbadanie procesu zwilżania ciekłymi lutowaniami podłoża miedzianego z powłoką grafenową.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest zbadanie zarówno zjawisk zachodzących w trakcie zwilżania podłoża miedzianego pokrytego grafenem przez ciekły stop SAC305, jak i stworzenie modelu zwilżania. Do realizacji celu zaproponowano badania obejmujące zarówno metody eksperymentalne (metoda „leżącej kropli” (SD) i metoda meniskograficzna (WBT)), jak i modelowe (symulacje atomistyczne z użyciem dynamiki molekularnej). Analizy powierzchni, struktury i składu chemicznego, kątów zwilżania, oraz kinetyki wzrostu warstwy IMC zostały wzbogacone o wyniki obliczeniowe (MD), które pokazały zachowanie kropli w początkowych chwilach interakcji z podłożem. Dodatkowo, wykonano także badanie grzania in-situ z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM), w czasie którego zaobserwowano wzrost fazy IMC.

Wyniki przeprowadzonych badań i analiz potwierdziły, że powłoka grafenowa na podłożu miedzianym może służyć jako bariera ograniczająca dyfuzję. Przeprowadzone metodą SD testy zwilżalności potwierdziły, że obecność grafenu w interfejsie, pozwoliła na zmniejszenie średniej wielkości warstwy związków międzymetalicznych. Ponadto, symulacje atomistyczne pokazały, że obecność nieciągłości w heksagonalnej strukturze grafenu umożliwia zwilżanie oraz dyfuzję w układzie ciekły stop SAC305 - miedziane podłoże. Jednak szybkość dyfuzji jest ograniczona, co potwierdzają także badania eksperymentalne. Jednakże obecność grafenu skutkuje pogorszeniem zwilżalności, co manifestowane jest przez wyższe kąty zwilżania. Badania strukturalne (SEM, TEM) pozwoliły na określenie mechanizmu wzrostu IMC pomimo obecnej warstwy grafenu a także jego usuwanie z powierzchni podłoża pod wpływem interakcji z ciekłą kroplą. Dla metody meniskograficznej zaobserwowano odwrotne tendencje w zmianie kąta zwilżania, a także niewielkie zmiany w grubości warstwy IMC w stosunku do podłoża miedzianego. W związku z tym, zaproponowano osobny model procesu zwilżania dla każdej z metod.

Podsumowując, rezultaty zawarte w niniejszej rozprawie doktorskiej potwierdziły możliwość zastosowania grafenu jako warstwy ograniczającej dyfuzję. Jednakże powłoka grafenowa pogarszała zwilżalność rozpliwową (metoda SD) ale poprawiała zwilżalność zanurzeniową (metoda meniskograficzna). Wyniki badań pokazują także, że występowanie zaburzeń w strukturze grafenu jest warunkiem koniecznym do wystąpienia dyfuzji w układzie ciekły stop SAC305 - podłoże Cu, co prowadzi także do utworzenia stałego połączenia wymaganego w procesie lutowania.

Abstract

Excessive growth of intermetallic compounds (IMC) during the reactive wetting between liquid Sn-based alloys and copper substrate remains a challenge in the microelectronics industry. Due to their brittle nature and the possibility of cracking, it is advised to reduce the thickness of the intermetallic compounds (IMC) layer, which forms while soldering.

Therefore, solutions are proposed to limit the diffusion between liquid solder and substrate, which results in suppressed growth of the IMCs. One of the potential materials that can be used in that way is graphene, which, due to its structure, exhibit barrier properties. Thus, it is crucial to investigate wettability of the copper substrate covered with graphene with liquid solder.

The main goal of this thesis is to examine phenomena occurring while wetting of graphene-covered copper with liquid SAC305, as well as creation of a wetting model. For this purpose, the experimental (sessile drop SD and wetting balance test WBT), as well as modelling (atomistic simulations with the use of molecular dynamics) methods were proposed for the investigation. The surface, structure and chemical composition, contact angles, and IMC growth kinetics analysis were combined with computational results (MD), which showed the behaviour in the initial steps of the wetting. Additionally, in-situ heating study was also performed with the use of transmission electron microscopy (TEM), in which the growth of the IMC phase was observed.

The results of the performed tests and analysis confirmed, that graphene layer on the copper substrate can serve as a diffusion-suppressing barrier. Its' presence allowed reducing the mean thickness of the IMC layer for the sessile drop method. Additionally, atomistic simulations showed, that discontinuity in the hexagonal structure of graphene is necessary for the wetting and the diffusion in liquid SAC305 alloy - Cu substrate. The diffusion rate is limited, which is also confirmed by the experimental studies. However, the presence of graphene results in worse wettability, manifested by higher contact angles. The structural studies (SEM, TEM) allowed for determination of mechanism of IMC growth despite the presence of graphene as well as its' removal from the substrate surface due to the interaction with liquid droplet. For the wetting balance method, the opposite tendency in contact angles was observed. For the WBT method, the opposite tendency in the change of the contact angles was observed, as well as the slight changes in the IMC layer thickness, compared to the Cu substrate. Therefore, a wetting model was proposed for each of the methods.

In summary, the results presented in this dissertation confirmed the possibility of using graphene as diffusion-suppressing barrier. Nevertheless, the graphene layer worsen the wettability in the sessile drop method (spreading) but enhances wettability for the WBT method (immersing). The research results also show that the presence of discontinuities in the graphene structure is a necessary condition for diffusion to occur in the liquid SAC305 alloy - Cu substrate system, which also leads to the formation of a permanent connection required in the soldering process.

[Recenzja dr. hab. inż. Sławomira Kąca](#)

[Recenzja dr. hab. inż. Zbigniewa Mirskiego](#)

[Recenzja dr hab. inż. Jolanty Romanowskiej](#)