

С. В. Корнієнко

МОДЕЛЮВАННЯ РОСТУ ФАЗИ В БІНАРНІЙ СИСТЕМІ ПРИ ЕЛЕКТРОМІГРАЦІЇ ЗА УМОВ ІСНУВАННЯ ДИФУЗІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ АНОДОМ І КАТОДОМ

Розроблено модель росту нової фази в бінарній системі, при існуванні дифузійної взаємодії між катодом та анодом, через спільний прошарок припою. Показано, що потік речовини, між електродами, обумовлений електроперенесенням, підсилює швидкість росту фази на аноді і послаблює на катоді, у порівнянні з випадком, коли таке перенесення речовини між електродами відсутнє. Розглянуто вплив на кінетику росту фази, величини густини струму, та джерел/стоків вакансій в дифузійній зоні.

Ключові слова: реакційна дифузія, електроперенесення, нерівноважні вакансії, кінетика росту фази, бінарна система.

Вступ

Найбільш поширеною відмовою приладів електроніки є розрив електричного кола, що спричиняється порами, які викликані ростом інтерметалічних сполук (ІМС) між припоєм та металічним контактом інтегральної мікросхеми (flip-chip technology). Відмови такого типу помічають після тривалої дії постійного електричного струму при підвищеній температурі, і вони являються результатом дії електроміграції (ЕМ) [1-3]. Явище електроміграції це переміщення атомів що спричиняється електричним струмом і відбувається завдяки розсіянню електронів провідності на дифундуючих атомах, яке призводить до того, що атом обмінюється місцями з сусідньою вакансією у напрямку потоку електронів. В результаті атоми накопичуються на анодному кінці з'єднання, а вакансії на катодному. Це може призвести до утворення пор та росту вусів, що створить розрив, або коротке замикання у з'єднанні. ІМС що виникають і ростуть на границі припій/метал суттєво впливають на механічну міцність та електропровідність з'єднання. На ріст ІМС при протіканні постійного електричного струму впливає не тільки густина струму, але і його напрямок - ефект полярності [4-6]. Кінетика росту ІМС, як свідчить експеримент, може бути різною: у частині робіт отримано лінійну залежність ширини прошарку ІМС від часу $\Delta x \sim t$ [7,8], в іншій - параболічну $\Delta x^2 \sim t$ [4,9,10]. Одна з перших теоретичних моделей фазоутворення і конкуренції інтерметалічних фаз при проходженні постійного електричного струму була запропонована у роботі [11]. Вона пояснювала існування, та умови виникнення таких кінетичних режимів реакційної дифузії. Подальший розвиток цієї моделі врахував існування джерел/стоків вакансій, що діють в дифузійній системі [12-14].

У переважній більшості експериментів з електроміграції металеві анод і катод (Ni, Cu, Ag) з'єднані між собою спільним шаром припою, зазвичай сплавами на основі олова. Такий спільний для обох електродів прошарок припою дозволяє перенесення атомів з катоду на анод, що впливає на ріст ІМС і ускладнює аналіз цього процесу. Саме для зразку такої конструкції проводиться розгляд реакційної дифузії при ЕМ в даному дослідженні.

Метою роботи є розробка моделі реакційної дифузії для бінарної системи при ЕМ, яка враховує існування спільного прошарку припою між катодом і анодом, та дослідження з її допомогою кінетики росту ІМС.

1. Опис моделі

Розглянемо ізотермічний відпал під дією постійного електричного струму зразка такої конфігурації: анод (А)/припій (В)/катод (А). Досліджувана система є бінарною – електроди (анод, катод) складаються атомів сорту А, припій – з атомів сорту В. Компоненти А і В слабо розчинні і в зоні їх контакту з припоєм, відповідно до діаграми стану, утворюється одна проміжна фаза α (Рис.1). Будемо вважати, що в прошарку припою існує потік атомів сорту А, від катода до анода, обумовлений дією “електронного вітру”- J_A^B . Почнемо розгляд процесу росту проміжної фази α , починаючи з того моменту, коли вона вже має вигляд суцільного шару товщиною $\Delta x_{кр}$.

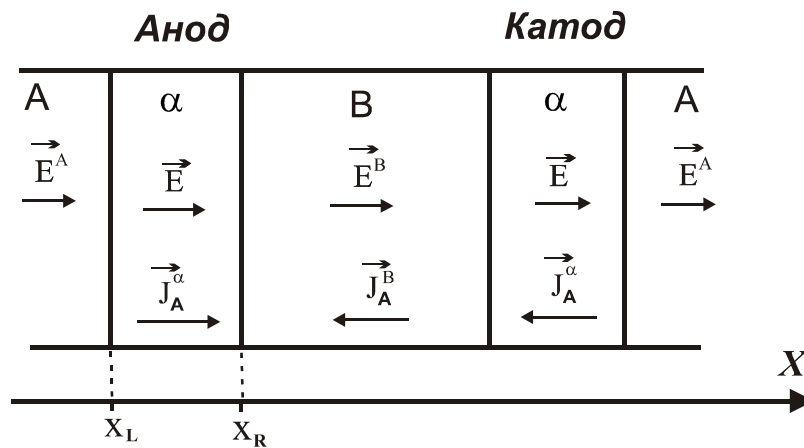


Рис. 1. Схематичне зображення досліджуваного зразка, та потоків компонента А і напруженості електричного поля.

Щоб отримати вираз для швидкості росту фази α на аноді запишемо рівняння балансу потоків (по компоненту А) :

$$(c_A - 1) \frac{dx_L}{dt} = J_A^\alpha - 0 \quad (1)$$

$$(c_A^B - c_A) \frac{dx_R}{dt} = -J_A^B - J_A^\alpha \quad (2)$$

де c_A - середня концентрація компонента А у фазі α ;

c_A^B - середня концентрація компонента А у припої В;

J_A^α - потік компонента А у фазі α ;

J_A^B - потік компонента А у припої В.

З рівнянь (1) і (2) отримаємо вираз для швидкості росту фази на аноді:

$$\frac{d(\Delta x^\alpha)}{dt} = \frac{(1 - c_A^B)}{(c_A - c_A^B)(1 - c_A)} J_A^\alpha + \frac{1}{(c_A - c_A^B)} J_A^B, \quad (3)$$

де $\Delta x^\alpha = (x_R - x_L)$ - ширина у фазі α .

Аналогічний розрахунок проведемо для катода:

$$\frac{d(\Delta x^\alpha)}{dt} = \frac{(1 - c_A^B)}{(c_A - c_A^B)(1 - c_A)} J_A^\alpha - \frac{1}{(c_A - c_A^B)} J_A^B. \quad (4)$$

Щоб використати для обрахунків рівняння (3) і (4) необхідно записати вирази для потоків компонента А.

Припустимо, що атоми А дифундують через припій від катода до анода по міжвузільях, тоді вираз для потоку J_A^B може бути представлений у наступному вигляді:

$$J_A^B = \frac{D_A^B}{kT} E^B |e| z_A^B c_A^B, \quad (5)$$

де D_A^B - коефіцієнт дифузії атомів сорту А у припої В ;

E^B - напруженість електричного поля у припої В ;

z_A^B - ефективний заряд атомів сорту А у припої В ;

e - заряд електрона.

Якщо враховувати скінченну потужність джерел/стоків вакансій у дифузійній зоні, то вираз для потоку J_A^α описується таким співвідношенням [12]:

$$J_A^\alpha = \tilde{D} |\Delta c| \left(\frac{1 + \frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \frac{2\tau_V D_V}{\delta \Delta x^\alpha}}{\left(\Delta x^\alpha + \sqrt{\tau_V D_V} \right)} + \frac{c_A c_B E_x |e|}{kT} (D_A^* z_A - D_B^* z_B) - \right. \\ \left. - \frac{\tilde{D}}{\left(\Delta x^\alpha + \sqrt{\tau_V D_V} \right)} \frac{2\tau_V D_V \left(1 - \frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \right)}{\delta (D_A - D_B)} \frac{E_x |e|}{kT} (c_A D_A^* z_A + c_B D_B^* z_B) \right); \quad (6)$$

де c_B - середня концентрація компонента В у фазі α ;

E_x - проекція напруженості електричного поля у фазі α на вісь ОХ (на аноді $E_x > 0$, на катоді $E_x < 0$);

z_A і z_B - ефективні заряди атомів сорту А і В у фазі α , відповідно;

δ - ширина міжфазної границі;

τ_V - час релаксації вакансій на міжфазних границях;

D_V - коефіцієнт дифузії вакансій у фазі α ;

D_A^* , D_B^* - коефіцієнти ізотопної дифузії компонентів А і В у фазі α ;

\tilde{D} - коефіцієнт взаємної дифузії по Даркену ($\tilde{D} = c_A D_B + c_B D_A$);

D_{NG} - коефіцієнт дифузії Назарова-Гурова $D_{NG} = \frac{D_A D_B}{(c_A D_A + c_B D_B)}$;

D_A , D_B - парціальні коефіцієнти дифузії компонентів А і В у фазі α .

У випадку, коли в системі підтримується рівноважна концентрація вакансій вираз для потоку J_A^α буде мати вигляд:

$$J_A^\alpha = \tilde{D} \frac{|\Delta c|}{\Delta x} + \frac{c_A c_B E_x |e|}{kT} (D_A^* z_A - D_B^* z_B) \quad (7)$$

З порівняння виразів для швидкості росту нової фази на катоді (4) та аноді (3), стає очевидним, що перенесення компоненту А через спільний прошарок припою повинно призвести до пришвидшення росту фази на аноді і сповільнення на катоді. Щоб дослідити наскільки сильним, є цей ефект, які параметри системи і як впливають на нього, проведемо чисельне моделювання росту фази α під дією постійного електричного струму, використовуючи отримані рівняння.

2. Чисельне моделювання росту фази α

Для аналізу впливу потоку компоненту А через прошарок припою на кінетику росту фази на електродах зробимо порівняння результатів розрахунків для різних моделей цього процесу:

модель 1 - в дифузійній системі підтримується рівноважна концентрація вакансій і відсутній потік атомів А через прошарок припою від катода до анода ($J_A^B = 0$), для розрахунків використовуються рівняння (3), (4), (7);

модель 2 - в дифузійній системі підтримується рівноважна концентрація вакансій, та існує потік атомів А через прошарок припою від катода до анода, для розрахунків використовуються рівняння (3), (4), (5), (7);

модель 3 – в дифузійній системі існують нерівноважні вакансії (джерела/стоки вакансій діють на міжфазних границях і мають скінченну потужність), та існує потік атомів А через прошарок припою від катода до анода, для розрахунків використовуються рівняння (3), (4), (5), (6).

Параметри системи при яких проводилось чисельне моделювання:

$\Delta c = 0.01$ концентраційний інтервал гомогенності фази α по компоненту А;

$c_A = 0.55$ - відносна середня концентрація компонента А у фазі α ;

$c_B = 0.45$ - відносна середня концентрація компонента В у фазі α ;

$c_A^B = 0.01$ - відносна середня концентрація компонента А у припої В;

$D_A^* = 1 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ - коефіцієнти ізотопної дифузії компонента А у фазі α ;

$D_B^* = 5 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ - коефіцієнти ізотопної дифузії компонента В у фазі α ;

$D_V = 1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ - коефіцієнт дифузії вакансій;

$D_A^B = 5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ - коефіцієнт дифузії атомів сорту А у припої В;

$\varphi = 10$ - термодинамічний множник;

$z_A = -5$ - ефективний заряди атомів сорту А у фазі α ;

$z_B = -16$ - ефективний заряд атомів сорту В у фазі α ;

$z_A^B = -15$ - ефективний заряд атомів сорту А у припої В;

$T = 453 \text{ К}$ - температура;

$\tau_V = 0.01 \text{ с}$ - час релаксації вакансій на міжфазних границях фази α ;

$j = 7 \cdot 10^{10} \text{ А}/\text{м}^2$ - густина струму;

$\delta = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ - ширина міжфазної границі;

$\rho = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2$ - питомий електричний опір фази α ;

$\rho^B = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2$ - питомий електричний опір припою В;

$\Delta x_0 = 1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ - початкова ширина фази α .

Чисельні розрахунки процесу реакційної дифузії під дією постійного електричного струму показує, що існування потоку атомів компоненту А (речовина з якої складаються електроди) від катода до анода, через спільний прошарок припою між ними (модель 2) призводить до підсилення швидкості росту фази α на аноді і послаблення на катоді, порівняно з випадком, коли відсутня дифузійна взаємодія між електродами за рахунок такого потоку атомів (модель 1). Зауважимо, цей результат є справедливо для різних режимів такого процесу: режим 1 - фаза α росте швидше на аноді ніж на катоді (Рис.2), режим 2 - фаза α росте швидше на катоді ніж на аноді (Рис.3). Слід зазначити, що ріст фази α у розглянутій дифузійній системі буде відповідати режиму 1, коли $|D_A^* z_A| < |D_B^* z_B|$, і режиму 2, коли $|D_A^* z_A| > |D_B^* z_B|$.

На кінетику росту фази суттєво впливає величина електричного струму. Чим меншою є густина струму у системі, тим меншою стає відмінність у швидкості росту фази α для моделі 2 порівняно з моделлю 1 (Рис. 4), і навпаки – чим більша густина струму, ти суттєвішою є відмінність у швидкості росту фаз α для різних моделей (Рис. 2). Це обумовлено тим, що від густини струму залежить величина потоку компоненту А, який переноситься через спільний прошарок припою В між електродами.

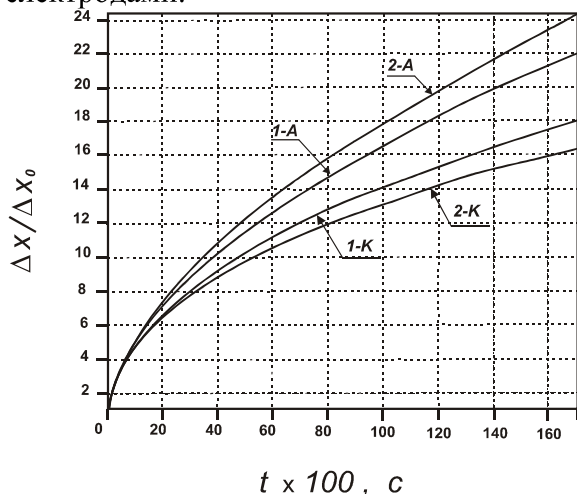


Рис. 2. Залежність ширини фази від часу проведення експерименту ($j = 7 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$, $z_A = -5$, $z_B = -16$)
1К-катод (модель 1); 1А-анод (модель 1);
2К-катод (модель 2); 2А-анод (модель 2).

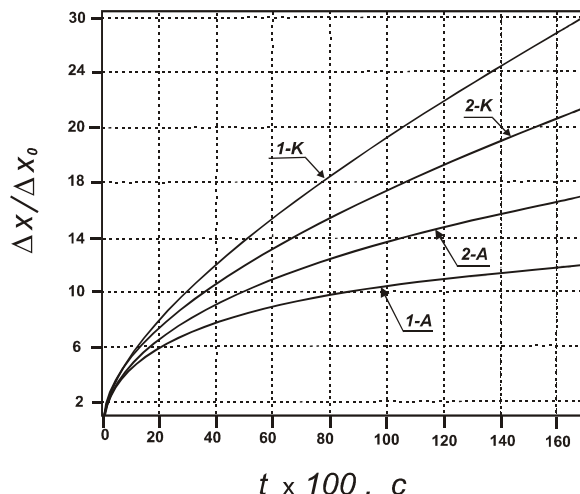


Рис. 3. Залежність ширини фази від часу проведення експерименту ($j = 7 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$, $z_A = -16$, $z_B = -5$)
1К-катод (модель 1); 1А-анод (модель 1);
2К-катод (модель 2); 2А-анод (модель 2).

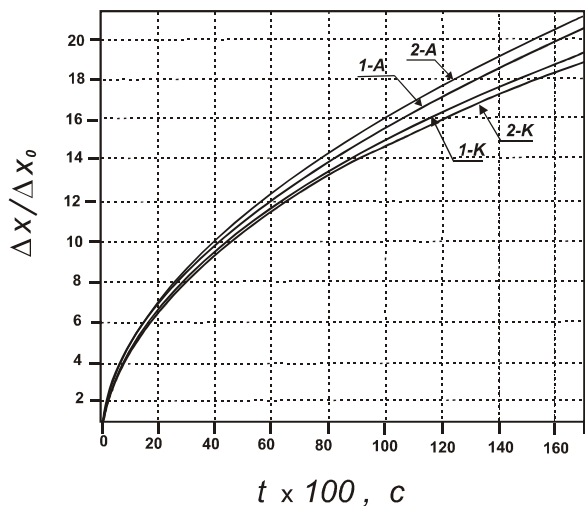


Рис. 4. Залежність ширини фази від часу проведення експерименту ($j = 2 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$, $z_A = -5$, $z_B = -16$)
1К-катод (модель 1); 1А-анод (модель 1);
2К-катод (модель 2); 2А-анод (модель 2).

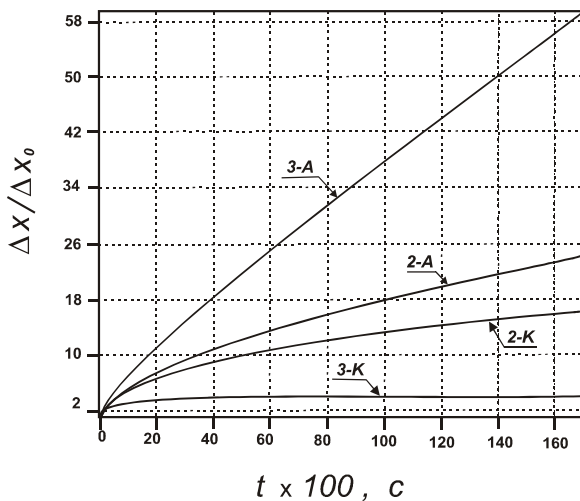


Рис. 5. Залежність ширини фази від часу проведення експерименту ($\tau_V = 10^{-2} \text{ c}$)
2К-катод (модель 2); 2А-анод (модель 2),
3К-катод (модель 3); 3А-анод (модель 3).

На кінетику росту фази α також впливає ефективність дії джерел/стоків вакансій у дифузійній системі [14]. Параметром, що характеризує цю величину є час релаксації вакансій τ_V . Чим він менший тим більшою є потужність джерел/стоків вакансій –

здатність генерувати/поглинати вакансії за одиницю часу. При значеннях параметра $\tau_V > 10^{-2}$ с, відмінність у кінетиці росту фази α між моделями 2 і 3 є дуже значною (Рис. 5). Такі значення τ_V відповідають ситуації, коли джерела/стоки вакансій діють неефективно, і в дифузійній системі існує нерівноважний розподіл вакансій. Коли ж джерела/стоки вакансій діють ефективно, тобто τ_V має величину на декілька порядків меншу ніж у попередньому випадку, то результати обрахунків ширини фази α за моделлю 3 стають все ближчими до моделі 2, яка відповідає рівноважній концентрації вакансій у системі (Рис. 6).

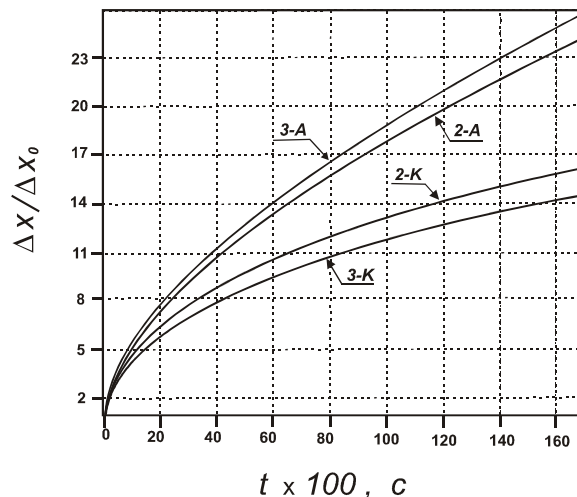


Рис. 6. Залежність ширини фази від часу експерименту ($\tau_V = 10^{-6}$ с)
 2К-катод (модель 2); 2А-анод (модель 2), 3К-катод (модель 3);
 3А-анод (модель 3).

Висновки

1. Існування спільного прошарку припою між електродами, який забезпечує дифузійну взаємодію між ними, призводить до збільшення швидкості росту фази α на аноді і зменшення цієї величини на катоді, порівнянно з випадком, коли перенесення речовини між електродами відсутнє.

2. Чим більшою є густина струму в системі, тим суттєвішим є вплив спільного прошарку припою між електродами на кінетику росту фази α .

3. Ефективність джерел/стоків вакансій у дифузійній системі має значний вплив на кінетику росту фази α .

Список використаної літератури:

1. Tu K. N. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94. – P. 5451 – 5473.

2. Chen C. Electromigration and thermomigration in Pb-free flip-chip solder joints/ C.Chen, H.M.Tong, and K.N.Tu // Annu.Rev.Mater.Res. – 2010. – Vol.40. – P. 531-555.

3. Huang M. Stress relaxation and failure of Cu-3.0Ag-0.5Cu flip-chip solder bumps undergoing electromigration / Huang M., Zhang Z., Zhou S., Chen L. // J.Mater.Res. – 2014. – Vol.29, № 21.- P. 2556-2564.

4. Gan H. Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples/ Gan H., Tu K. N. // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97. – P. 063514.

5. An R. Electromigration-induced intermetallic growth and voids formation in symmetrical Cu/Sn/Cu and Cu/Intermetallic compounds (IMCs)/Cu joints / R.An, Y.Tian, R.Zhang, C.Wang // *J Mater Sci:Mater.Electron* – 2015. – Vol.26. – P. 2674 – 2681.
6. Gan H. Electromigration in Solder Joints and Solder Lines / Gan H., Choi W. J., Xu G., Tu K. N. // *JOM*. – 2002. – Vol. 54. – P. 34-37.
7. Chen C. M. Electromigration effect upon the Sn–0.7 wt% Cu/Ni and Sn–3.5 wt% Ag/Ni interfacial reactions / Chen C. M., Chen S.W. // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – № 90. – P. 1208 – 1214.
8. Chao B. Investigation of diffusion and electromigration parameters for Cu–Sn intermetallic compounds in Pb-free solders using simulated annealing/ Chao B., Chae S., Zhang X., Lu K. Im J., Ho P. S. // *Acta Materialia*. – 2007, № 55. – P. 2805 – 2814.
9. Chen S. W. Electromigration effects upon interfacial reactions / S. W.Chen, C. M. Chen // *JOM*. – 2003. – № 55. – P. 62 – 67.
10. Huang M.L. Electromigration-induced interfacial reactions in Cu/Sn/Electroless Ni-P Solder Interconnects/ Huang M.L., Zhou S.M., Chen L.D.// *J. Electron. Mater.* - 2012. -Vol.41, № 4. - P. 730-740.
11. Gurov K.P. On the theory of phase growth in the diffusion zone during mutual diffusion in an external electric field./ Gurov K.P., Gusak A.M.// *Phys. Met. Metall.* – 1981 – Vol. 52. – №4. – P.767-773.
12. Гусак А.М. Фазоутворення при електроміграції/ Гусак А.М., Корнієнко С.В. // Вісник Черкаського університету, Серія «Фізико-математичні науки». – 2007. – Вип.114. – С.11 – 38.
13. Kornienko S.V. The cooperative effect of Electromigration and Non-Equilibrium Vacancies on Reactive Phase Growth / Kornienko S.V., Gusak A.M. // *Philosophical Magazine* – 2009. – Vol.89, №9. – P.525-534.
14. Корнієнко С.В., Реакційна дифузія в бінарній системі при електроміграції, за наявності нерівноважних вакансій // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2015. – Вип. 349. – С. 89–98.

References

1. Tu K. N. (2003). Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects. *Journal of Applied Physics*, 94, 5451 – 5473.
2. Chen C., Tong H.M., Tu K.N. (2010). Electromigration and thermomigration in Pb-free flip-chip solder joints. *Annu.Rev.Mater.Res.*,40, 531-555.
3. Huang M., Zhang Z., Zhou S., Chen L. (2014). Stress relaxation and failure of Cu-3.0Ag-0.5Cu flip-chip solder bumps undergoing electromigration. *Mater.Res.*, 29(21), 2556-2564.
4. Gan H., Tu K. N. (2005). Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples *Journal of Applied Physics*. 97, 063514.
5. An R., Tian Y., Zhang R., Wang C. (2015). Electromigration-induced intermetallic growth and voids formation in symmetrical Cu/Sn/Cu and Cu/Intermetallic compounds (IMCs)/Cu joints. *J Mater Sci:Mater.Electron*,.26, 2674 – 2681.
6. Gan H., Choi W. J., Xu G., Tu K. N. (2002). Electromigration in Solder Joints and Solder Lines. *JOM*, 54, 34-37.
7. Chen C. M., Chen S.W. (2001). Electromigration effect upon the Sn–0.7 wt% Cu/Ni and Sn–3.5 wt% Ag/Ni interfacial reactions. *Journal of Applied Physics*. 90, 1208 – 1214.

8. Chao B., Chae S., Zhang X., Lu K. Im J., Ho P. S. (2007). Investigation of diffusion and electromigration parameters for Cu–Sn intermetallic compounds in Pb-free solders using simulated annealing. *Acta Materialia*. 55, 2805 – 2814.
9. Chen S. W., Chen C. M. (2003), Electromigration effects upon interfacial reactions. *JOM*. 55, 62 – 67.
10. Huang M.L., Zhou S.M., Chen L.D. (2012). Electromigration-induced interfacial reactions in Cu/Sn/Electroless Ni-P Solder Interconnects. *J. Electron. Mater.*, 41(4), 730-740.
11. Gurov K.P., Gusak A.M. (1987). On the theory of phase growth in the diffusion zone during mutual diffusion in an external electric field. *Fizika metallov i Metallovedenie (Physics of metals and Metallography)*, 52(4), 767-773.
12. Gusak A.M., Kornienko. S.V. (2007). Phase formation during electromigration. *Visnyk Cherkaskoho universytetu, seriia fizyko – matematychni nauky. (Bulletin of Cherkasy University)*. 114, 11 –38.
13. Kornienko S.V., Gusak A.M. (2009). The cooperative effect of Electromigration and Non-Equilibrium Vacancies on Reactive Phase Growth. *Philosophical Magazine*. 89(9), 525-534.
14. Kornienko. S.V. (2015). Electromigration effects on reaction diffusion in a binary system with non-equilibrium vacancies. *Visnyk Cherkaskoho universytetu, seriia fizyko – matematychni nauky. (Bulletin of Cherkasy University)*. 349, 89 –98.

Summary. *S. V. Kornienko. Model of phase growth in a binary system under electromigration when there is a diffusion interaction between the anode and cathode. The model of the growth of a new phase in the binary system, with the existence of diffuse interactions between the cathode and anode, through a common layer of solder has been considered. The numerical modeling shows that the flow of substances between the electrodes through a solder joint layer due to electromigration, increases the rate of phase growth at the anode and weakens it at the cathode comparing to the case when a transport of material between the electrodes is missing. The greater the current density, the stronger the effect of the joint solder layer on kinetics of the phases growth. Calculations show that taking into account the actions of the sources/sinks of vacancies in the diffusion zone can significantly change the rate of a phase growth at the cathode and the anode.*

Keywords: reaction diffusion, electromigration, non-equilibrium vacancies, phase growth kinetics, binary system.