

was obtained. Analytically given decomposition cupolas were obtained by the computer simulating model.

Keywords: first-order phase transitions, interphase equilibrium, stoichiometry, binary alloy, Monte-Carlo technique.

Одержано редакцією 22/07/2013

Прийнято до друку 09/08/2013

УДК 538.9

PACS 66.30.-h

Д.О. Зраєв, С.В. Корнієнко

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РОСТУ ФАЗИ ПІД ДІЄЮ ПОСТІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ В СИСТЕМІ МІДЬ-ОЛОВО

Проведено експериментальне дослідження кінетику росту нової фази в системі мідь-олово при електроперенесенні з густиною струму 10^8 A/m^2 . Показано, що ріст фази на аноді відбувається швидше ніж на катоді. Кінетика росту фази відповідає лінійному часовому закону.

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

Вступ

Сучасні тенденції розвитку технологій: зменшення розмірів інтегральних мікросхем, збільшення їх потужності, та зростання щільності з'єднань, призвели до суттєвішого прояву явища електроперенесення. Саме з цим пов'язана проблема часткового чи повного руйнування лютневих з'єднань, та замикання провідників в приладах мікроелектроніки [1-6]. Електричний струм також суттєво впливає на процес утворення інтерметалевих сполук між люттю і підкладкою в електроніці, а також на електричні та механічні властивості таких з'єднань, тому зараз продовжує досить інтенсивно вестись робота по вивченню таких реакцій як, мідь-лють і нікель-лють [7, 8].

Експериментально встановлено, що пропускання постійного струму в процесі реакційної дифузії може впливати не тільки на кінетику росту фаз, але навіть на фазовий склад зони. Перша відома модель фазоутворення і конкуренції інтерметалічних фаз у присутності зовнішнього струму була запропонована Гуровим і Гусаком [7]. З неї слідує, що електроперенесення призводить до поступової зміни кінетики росту ширини нової фази: від параболічної ($\Delta x^2 \sim t$) до лінійної ($\Delta x \sim t$) у випадку коли напрямок електричного струму сприяє росту фази (напрямок руху електронів співпадає з напрямком дифузії найбільш рухливого компонента). Як що ж електричний струм перешкоджає росту нової фази (напрямок руху електронів протилежний до напрямку дифузії найбільш рухливого компонента) то ріст фази постійно сповільнюється поки зовсім не припиниться. Ці висновки були

експериментально підтверджені в роботах Чена та ін. [8-9] для густин струмів $5 \times 10^6 \text{ A/m}^2$.

Метою роботи було дослідити вплив ефекту полярності на кінетику росту нової фази в системі Cu-Sn при електроперенесенні з густиною струму 10^8 A/m^2 .

Для проведення даного експерименту була створена принципово нова схема дослідження електроперенесення в системі мідь-олово (рис. 1). Новизна полягає у тому, що мідні електроди на яких відбувається реакційна дифузія, не були сполучені між собою спільним шаром олова, як це робилось у більшості експериментів з електроперенесення. При такій конструкції досліджуваної системи олово між катодом та анодом розділяється залізною пластинкою, що запобігає перенесенню атомів міді від катода до аноду і їх впливу на кінетику росту нової фази.

Методика проведення експерименту

Для виготовлення зразка було використано: 2 мідні дротинки діаметром $d = 0.204 \text{ мм}$ з пошліфованим та очищеним торцем, гранульоване чисте олово, залізна пластинка, що служила провідною підкладкою для електродів.

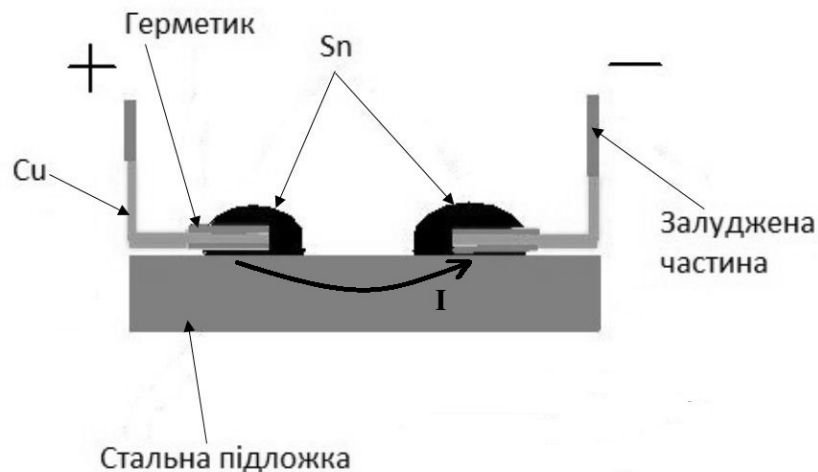


Рис.1. Схема зразка для дослідження електроперенесення в системі мідь-олово.

За допомогою чистого олова мідні дротинки були залужені та припаяні до залізної пластинки так, щоб між торцем мідної дротинки і залізом був прошарок олова. Оброблені торці дротинок покриті краплями олова масою 255 мг. Їх розташовують так, щоб краплі від двох дротинок не зливалися. За цієї умови атоми міді одного зразка не зможуть перейти до другого зразка через олово.

На одну з дротинок було подано «+», а на іншу «-» від джерела постійного струму. Ізоляція мідних зразків та додатково нанесений герметик забезпечували проходження струму тільки через поперечний переріз дротини, по чіткій границі «мідь-олово», що дозволяє контролювати густину струму.

Експеримент проводився для різних часів відпалу: 50 год., 70 год., 80 год., 100 год. при температурі 175°C та при густині струму – 10^8 A/m^2 .

Вивчення мікроструктури системи Cu-Sn здійснювалося за допомогою металографічного мікроскопу ПМТ-3, який забезпечує збільшення 488х.

Підготовка шліфа зразка включала: механічну обробку за допомогою абразивного паперу, полірування з використанням дрібнодисперсного розчину Cr_2O_3 , травлення у реактиві, промивання у воді і підсушування.

Для мікротравлення шліфів використано наступний травник: 5 мл HCl + 95 мл H_2O (сам процес тривав протягом 2 хв) [10].

В результаті експерименту в дифузійній зоні (на торцях мідних дротинок) ростуть дві фази Cu_3Sn і Cu_6Sn_5 . Оскільки фаза Cu_3Sn достатньо вузька, то при аналізі вважали, що росте одна фаза ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$). Аналогічний підхід до оцінки кінетики росту нової фази був застосований у експериментах Ту [11].

Визначення середньої ширини нової фази ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) здійснено шляхом аналізу цифрових фотографій дифузійної зони за допомогою програми Adobe Photoshop.

Результати експерименту та їх аналіз

Ширина нової фази ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) на аноді є суттєво більшою ніж на катоді (рис. 2, 3), що є проявом ефекту полярності при реакційній дифузії під дією постійного електричного струму.

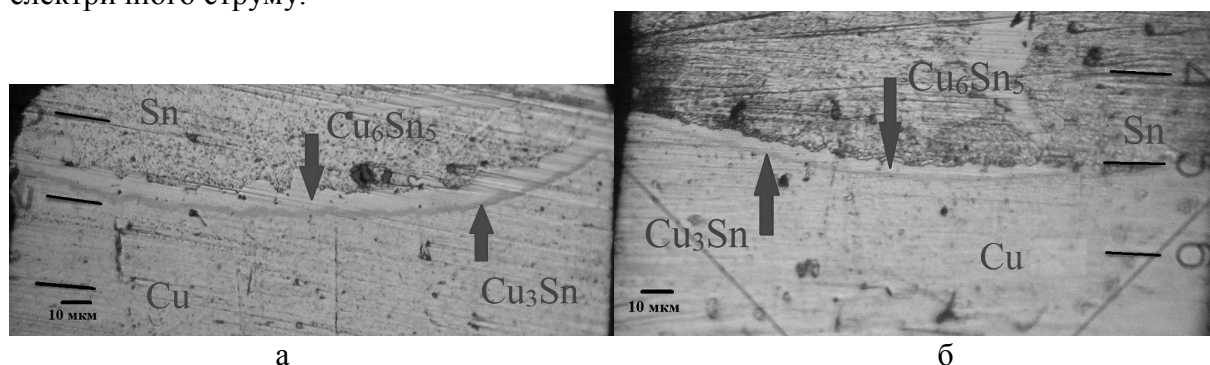


Рис. 2. Вигляд дифузійної зони системи Cu-Sn (а) – анод; (б) – катод. Час відпалу 30 год, температура 175 °С, густина струму 10⁸ А/м².

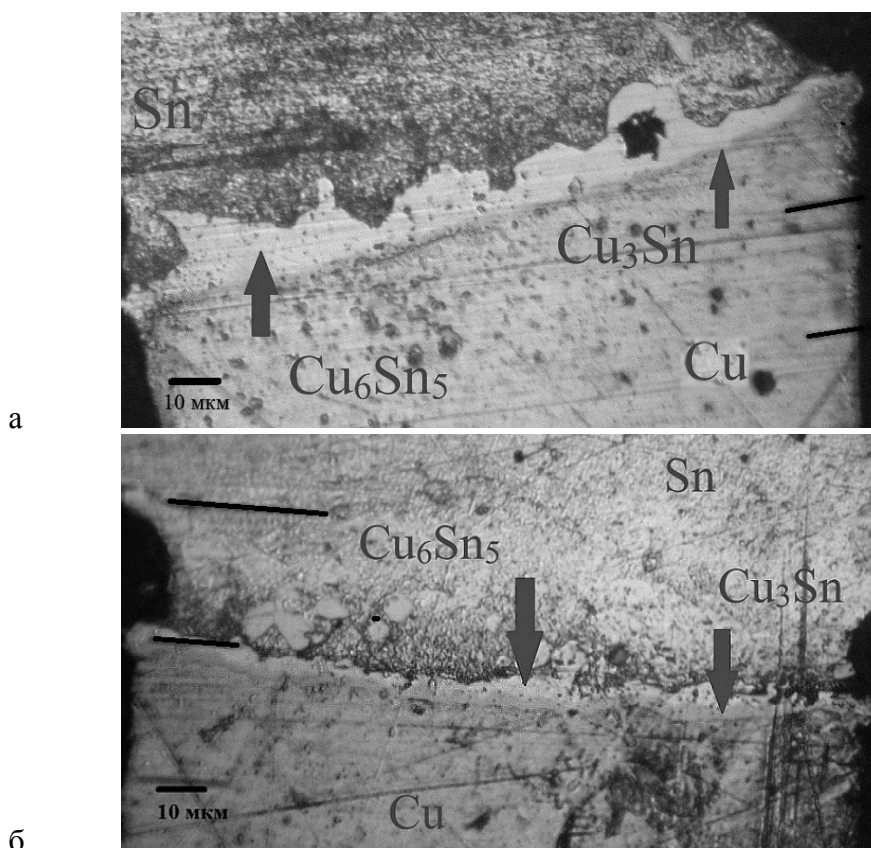


Рис. 3. Вигляд дифузійної зони системи Cu-Sn (а) – анод; (б) – катод. Час відпалу 100 год, температура 175 °С, густина струму 10⁸ А/м².

Залежності ширини фази від часу проведення експерименту має лінійний характер ($\Delta x \sim t$) як на катоді, так і на аноді (рис. 4). На зразках без проходження струму фаза росте за параболічним часовим законом ($\Delta x^2 \sim t$). Така кінетика росту спостерігалась у багатьох експериментах та узгоджується з моделлю цього процесу розвинутою Гуровим і Гусаком.

З іншого боку Ту, авторитетний і визнаний науковець та фахівець в галузі дифузії, отримав для системи мідь-лють (Sn-3.8% Ag-0.7% Cu) при електроперенесенні кінетику росту ширини нової фази, що відповідає параболічному часовому закону ($\Delta x^2 \sim t$) [11]. Такий закон росту фази пояснюється автором дією зворотних напруг, які виникають в результаті електроперенесення при великих густинах струмів ($10^7 - 10^8 \text{ A/m}^2$), вищих ніж у роботах [8-9].

В нашому експерименті густина струму була 10^8 A/m^2 , але мідні електроди не мали спільного прошарку олова, як у роботі Ту, і було отримано лінійну кінетику росту фази ($\Delta x \sim t$). Отже, параболічний закон росту ширини нової фази ($\Delta x^2 \sim t$) для схеми експерименту, коли мідні електроди з'єднані прошарком олова (або люті на його основі) може бути пов'язаний з значним перенесенням атомів міді від катода до анода для великих густин струмів.

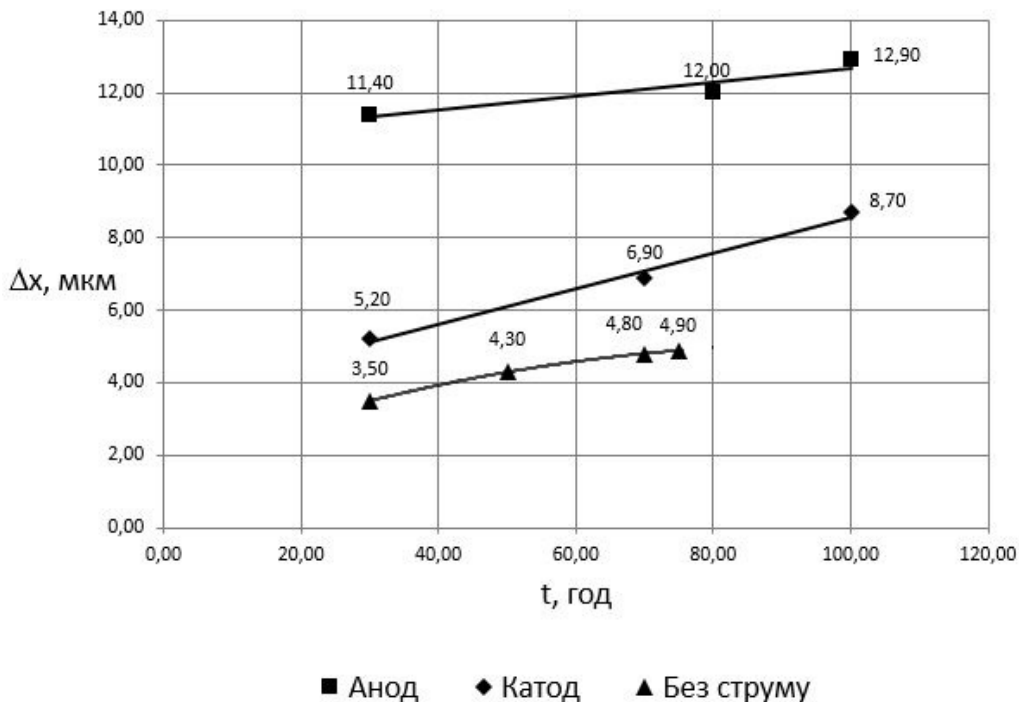


Рис. 4. Залежність середньої ширини нової фази від часу експерименту.
Температура $175 \text{ }^\circ\text{C}$, густина струму 10^8 A/m^2 .

Згідно рис.4 ріст фази при відсутності струму відбувається повільніше ніж на катоді, що суперечить теорії. Можливим поясненням цього факту є те, що температура в дифузійній зоні при електроперенесенні більша за температуру у пічці на $10-15 \text{ }^\circ\text{C}$ за рахунок джоулевого тепла, що виділяється під час проходження електричного струму. А тому для коректного співставлення результатів експериментів у випадку відсутності електричного струму, відпал потрібно проводити при вищій температурі на $10-15 \text{ }^\circ\text{C}$, в порівнянні з експериментами при пропусканні постійного струму. Повна відповідь на це питання потребує проведення додаткового дослідження.

Використовуючи дані отримані з експерименту був розрахований коефіцієнт взаємної дифузії нової фази.

Рівняння, які виражають швидкість росту ширини нової фази з урахуванням дії електричного струму в системі Cu-Sn мають вигляд [12]:

для катода

$$\frac{d(\Delta x_{kt})}{dt} = \frac{\tilde{D}}{c_{Cu}c_{Sn}} \frac{|\Delta c_{Cu}|}{\Delta x_{kt}} - \frac{E_x e}{kT} (D_{Cu}^* z_{Cu} - D_{Sn}^* z_{Sn}), \quad (1)$$

для анода

$$\frac{d(\Delta x_{an})}{dt} = \frac{\tilde{D}}{c_{Cu}c_{Sn}} \frac{|\Delta c_{Cu}|}{\Delta x_{an}} + \frac{E_x e}{kT} (D_{Cu}^* z_{Cu} - D_{Sn}^* z_{Sn}), \quad (2)$$

де E_x - проекція напруженості електричного поля на вісь OX; z_{Cu} , z_{Sn} - ефективні заряди атомів міді та олова; D_{Cu}^* , D_{Sn}^* - коефіцієнти ізотопної дифузії компонентів міді та олова у новій фазі; \tilde{D} - коефіцієнт взаємної дифузії у новій фазі; Δx_{kt} , Δx_{an} - ширина нової фази на катоді та аноді, відповідно; c_{Cu} , c_{Sn} - середнє значення концентрації міді і олова у новій фазі.

З рівнянь (1) і (2) отримано вираз для розрахунку коефіцієнта взаємної дифузії в новій фазі:

$$\tilde{D} = \frac{c_{Cu}c_{Sn} \cdot \left(\frac{d\Delta x_{kt}}{dt} + \frac{d\Delta x_{an}}{dt} \right)}{\Delta c_{Cu} \cdot \left(\frac{1}{\Delta x_{kt}} + \frac{1}{\Delta x_{an}} \right)} \quad (3)$$

Використовуючи вираз (3) було розраховано значення коефіцієнта взаємної дифузії для фази, що росте: $\tilde{D} = 3,1 \times 10^{-17} \text{ м}^2 / \text{с}$.

Висновки

1. Результати експерименту показали, ізотермічний ріст нової фази ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) в системі мідь-олово при пропусканні постійного електричного струму густиною 10^8 А/м^2 відбувається за лінійним часовим законом, що узгоджується зі схожими експериментальними дослідженнями та теоретичними передбаченнями.

2. На основі отриманих в роботі даних можна стверджувати, що у випадку існування спільного прошарку люті (на основі олова) між мідними електродами при великих густинах струмів (10^8 А/м^2) перенесення атомів міді від катода до анода через цей прошарок може суттєво впливати на кінетику росту нової фази під час ізотермічного відпалу.

Література

1. Tu K. N. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 94. – P. 5451 – 5473.
2. Gan H., Choi W. J., Xu G., Tu K. N. Electromigration in Solder Joints and Solder Lines // JOM. – 2002. – V. 54. – P. 34-37.
3. Liu C. Y., Chen C., Mal A. K., Tu K. N. Direct correlation between mechanical failure and metallurgical reaction in flip chip solder joints // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 85. – P. 3882 – 3886.

4. Lee T. Y., Tu K. N., Frear D. R. Electromigration of eutectic SnPb and SnAg_{3.8}Cu_{0.7} flip chip solder bumps and under-bump metallization // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 90. – P. 4502 – 4508.
5. Choi W. J., Yeh E. C. C., Tu K. N. Mean-time-to-failure study of flip chip solder joints on Cu/Ni(V)/Al thin-film under bump metallization // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 90. – P. 5665 – 5671.
6. Chao B., Chae S., Zhang X., Lu K. Im J., Ho P. S. Investigation of diffusion and electromigration parameters for Cu–Sn intermetallic compounds in Pb-free solders using simulated annealing // Acta Materialia. – 2007. – V. 55. – P. 2805 – 2814.
7. Gurov K. P., Gusak A.M. On the theory of phase growth in the diffusion zone during mutual diffusion in an external electric field // Phys Met Metallogr. – 1981. – V. 52. – P. 75 – 81.
8. Chen C. M., Chen S.W. Electromigration effect upon the Sn–0.7 wt% Cu/Ni and Sn–3.5 wt% Ag/Ni interfacial reactions // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 90. – P. 1208 – 1214.
9. Chen S. W., Chen C. M. Electromigration effects upon interfacial reactions // JOM. – 2003. – V. 55. – P. 62 – 67.
10. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления, – М.: Металлургия, 1988. – 400 с.
11. Gan H., Tu K. N. Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97. – P. 063514.
12. Кузьменко П. П. Электроперенос, термодиффузия и диффузия в металлах, – К.: Высшая школа, 1983. – 152 с.

Аннотация. Д.А. Зраев, С.В. Корниенко. Экспериментальное исследование кинетики роста фазы под воздействием постоянного электрического тока в системе медь-олово. Проведено экспериментальное исследование кинетики роста новой фазы в системе медь-олово при электропереносе с плотностью тока 10^8 A/m^2 . Показано, что рост фазы на аноде происходит быстрее, чем на катоде. Кинетика роста фазы соответствует линейному временному закону.

Ключевые слова: реакционная диффузия, бинарная система, электроперенос, кинетика роста.

Summary. D.O. Zraev, S.V. Kornienko. Experimental investigation of the phase growth kinetics under the constant electric current in the Cu-Sn system. Experimental research the kinetics of growth of a new phase in the copper-tin at a current density of electromigration 10^8 A/m^2 was performed. It is shown that the phase growth on the anode faster than on the cathode. Growth kinetics of phase corresponds to a linear time law.

Keywords: reaction diffusion, binary system, electromigration, growth kinetics.