

Д.О. Зраєв, С.В. Корнієнко

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РОСТУ ІНТЕРМЕТАЛІЧНОГО З'ЄДНАННЯ В СИСТЕМІ МІДЬ-ОЛОВО ПРИ ЕЛЕКТРОМІГРАЦІЇ

Проведено експериментальне дослідження кінетику росту нової фази в системі мідь-олово при електроперенесенні. 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 комп'ютерної техніки, – зменшення розмірів інтегральних мікросхем, збільшення їх потужності, та зростання щільності елементів, – призвели до суттєвого прояву явища електроперенесення. Саме з цим пов'язана проблема часткового чи повного руйнування лютневих з'єднань, та замикання провідників в приладах мікроелектроніки.

Електричний струм великої густини також суттєво впливає на процес утворення інтерметалічних сполук між кульками люті і мідною підкладкою (flip-chip technology в електроніці), а також на механічні та електричні властивості таких з'єднань, тому зараз продовжує досить інтенсивно вестись робота по вивченню реакційної дифузії в системах: мідь–лють і нікель–лють при густині струму 10^8 А/м² і вище [1-7].

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 [8]. З неї слідує, що електроміграція призводить до поступової зміни кінетики росту ширини інтерметалічного з'єднання: 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 [9-10] для густин струмів 5×10^6 А/м².

Однак, існує багато робіт, в яких ріст інтерметалічного з'єднання при електроміграції відбувається лише за параболічним законом [1-7]. Особливістю цих експериментів є те, що анод і катод з'єднані між собою спільним шаром люті — саме така конструкція реалізується при з'єднанні елементів з підкладкою в електроніці.

В роботі [11] при дослідженні впливу ефекту полярності на кінетику утворення та росту інтерметалічного з'єднання в системі Cu–Sn була використана принципово нова схема експерименту. Мідні електроди, на яких відбувається реакційна дифузія, не були сполучені між собою спільним шаром олова. При такій конструкції досліджуваного зразка, інтерметалічні з'єднання на електродах росли за лінійним часовим законом, як і передбачно в роботі [8]. Був також отриманий і несподіваний результат: фаза на обох електродах росла швидше, ніж у випадку, коли струм був відсутнім, хоча згідно теорії, що і підтверджується численними експериментами, ріст фази при відсутності електричного струму повинен бути більшим ніж на катоді, але меншим ніж на аноді (для досліджуваної в експерименті системи). Одним з можливих пояснень такого

результату може бути те, що в наслідок проходження електричного струму виділяється тепло в зоні контакту електродів з люттю, і температура в дифузійній зоні буде вищою, ніж у пічці. Тому, щоб коректно співставляти результати експерименту зі струмом і без нього, відпал для останнього, слід проводити за більш високої температури. Задля з'ясування причин такої кінетики росту нової фази при та без електроміграції в даній роботі було проведено нове дослідження росту інтерметалічного з'єднання в системі Cu–Sn.

Методика проведення експерименту

Для виготовлення зразка було використано: 2 мідні дротинки, гранульоване чисте олово, залізна пластинка, що служила провідною підкладкою для дротинок. Поперечний переріз використаних в експерименті дротинок $d = 0.204$ мм.

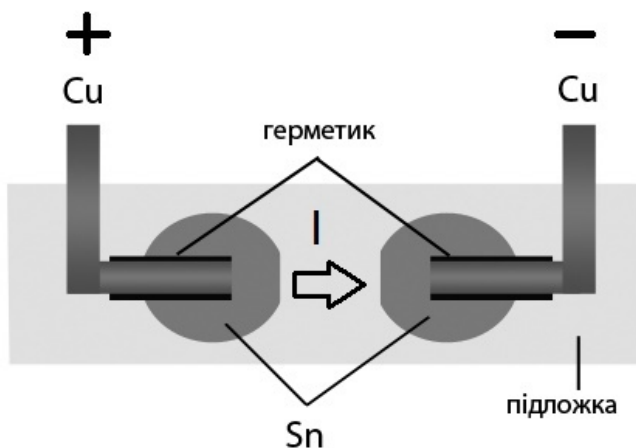


Рис. 1. Схема зразка для дослідження електроміграції в системі мідь-олово.

За допомогою чистого олова мідні дротинки, зі сторони пошліфованого торця, були залужені та припаяні до залізної пластинки так, щоб між торцем дротинки і залізом був прошарок олова. Кульки олова, на кожному контакті, були масою 255 мг. Їх розташовують так, щоб кульки від двох дротинок не контактували, що виключає перенесення атомів міді від одного електрода до іншого через спільний прошарок олова (Рис. 1).

До однієї дротинки було підведено «+», а до іншої «-» від джерела постійного струму. Ізоляція мідних зразків та додатково нанесений герметик забезпечували проходження струму тільки через поперечний переріз дротини, через чітку границю «мідь-олово», що дозволило контролювати густину струму та підібрати потрібний для дослідів струм.

Відпал проводився для таких часів: 20 год., 30 год., 50 год., 60 год., 70 год., 80 год., 100 год. при температурі 175 °С та при густині струму — 10^8 А/м².

Вивчення мікроструктури інтерметалідів проводилося за допомогою металографічного мікроскопу ПМТ-3, який забезпечував збільшення в 488 разів.

Підготовка мікрошліфа зразка включала: механічну обробку за допомогою абразивного паперу «Р 100» – «Р 3000», полірування на обертальному верстаті з використанням дрібнодисперсного розчину Cr₂O₃, травлення у реактиві, промивання у воді та підсушування.

Для мікротравлення шліфів було використано наступний травник: 3 мл HNO₃ + 97 мл C₂H₅OH (процес тривав протягом 40 с) [12].

В результаті експерименту в дифузійній зоні, що виникла на кожному з контактів Cu–Sn, ростуть дві фази Cu₃Sn і Cu₆Sn₅. Оскільки фаза Cu₃Sn достатньо вузька, то для аналізу вважалося, що росте одне з'єднання (Cu₃Sn + Cu₆Sn₅). Такий крок був

обумовлений малою шириною фази Cu_3Sn . Аналогічний підхід для аналізу результатів експерименту був застосований у роботі [2].

Визначення середньої ширини з'єднання ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) здійснено шляхом аналізу цифрових фото дифузійної зони за допомогою програми Adobe Photoshop CS5.

Результати експерименту та їх аналіз

Ширина інтерметаліду ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) на аноді є суттєво більшою ніж на катоді (рис. 2, 3, 4, 5), що є проявом ефекту полярності при реакційній дифузії під дією постійного електричного струму.

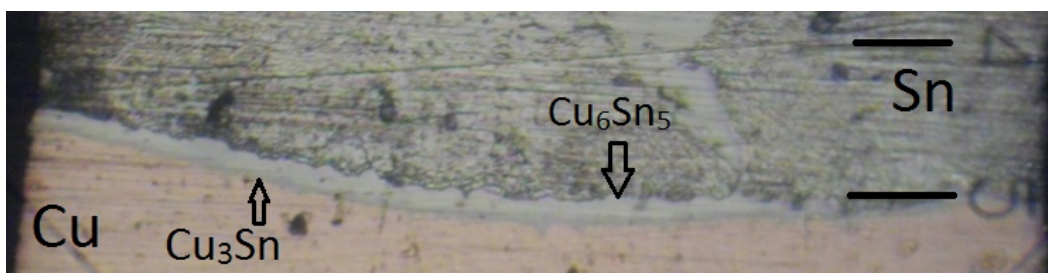


Рис. 2. Вигляд дифузійної зони системи Cu–Sn. Катод.
Час відпалу 30 год, температура 175 °С, густина струму 10^8 A/m^2 .

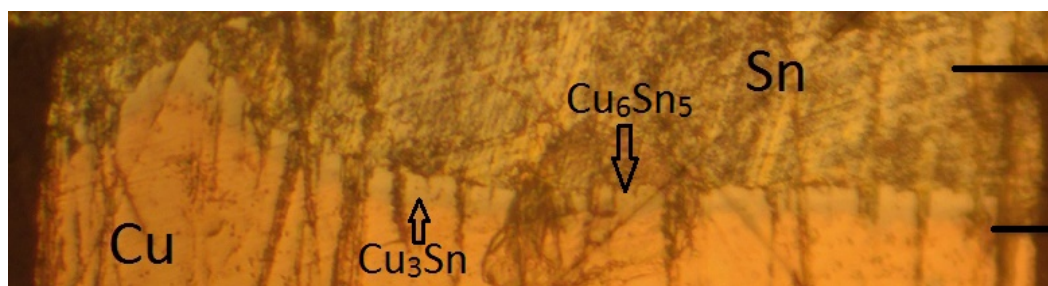


Рис. 3. Вигляд дифузійної зони системи Cu–Sn. Анод.
Час відпалу 30 год, температура 175 °С, густина струму 10^8 A/m^2 .

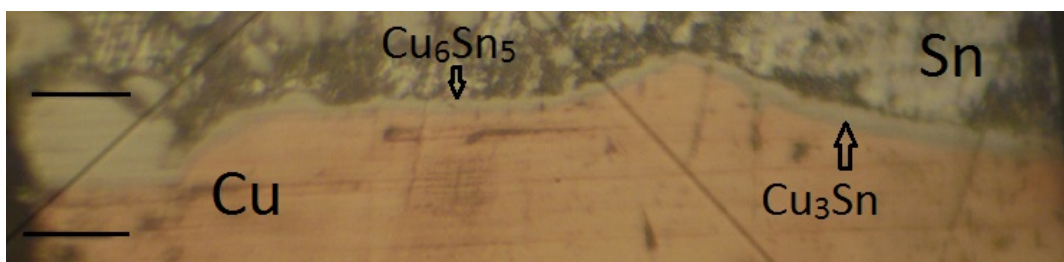
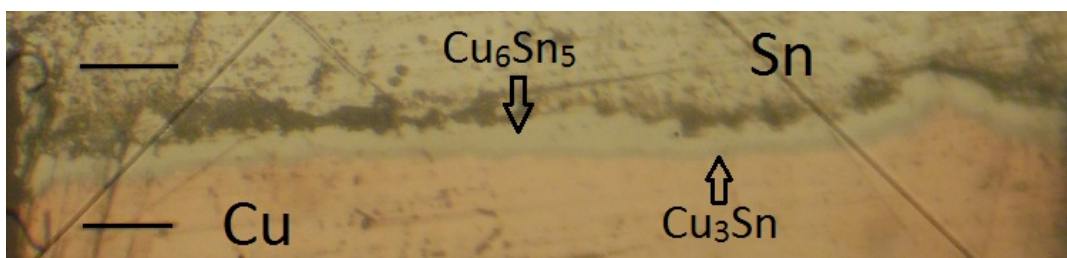


Рис. 4. Вигляд дифузійної зони системи Cu–Sn. Катод.
Час відпалу 80 год, температура 175 °С, густина струму 10^8 A/m^2 .



Залежності ширини фази ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) від часу проведення експерименту має лінійний характер ($\Delta x \sim t$) як на катоді, так і на аноді (рис. 6). На зразках без проходження струму фаза росте за параболічним часовим законом ($\Delta x^2 \sim t$). Ріст фази на катоді відбувається повільніше ніж у зразку відпал якого здійснювався при 190°C . Якщо відпал зразка без струму відбувається за температури 175°C , то фаза на катоді росте швидше [11]. Це можна пояснити, тим що реальна температура в області дифузійної зони, за рахунок додаткового нагріву який викликаний проходженням електричного струму становить 190°C [13].

У більшості робіт з електроміграції досліджуються зразки, що мають електроди які з'єднані спільним прошарком люті. В експериментах з такими зразками нова фаза росте лише за параболічним законом ($\Delta x^2 \sim t$), що суперечить теоретичній моделі цього процесу [8]. Такий закон росту фази пояснюють дією зворотних напруг, які виникають в результаті електроміграції при великих густинах струмів ($5 \cdot 10^8 \text{ A/m}^2$) [2].

В нашому експерименті була отримана лінійна кінетика росту ширини нової фази, але при цьому використана конструкція зразків, в яких мідні електроди не мали спільного прошарку олова, що виключає дифузію міді з катоду до аноду через спільний прошарок олова (Рис. 1). 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 із значним перенесенням атомів міді від катода до анода для великих густин струмів. Ще одним з аргументів на користь цієї гіпотези може слугувати відсутність в нашому експерименті пороутворення на катоді і наявність цього процесу в експериментах із зразками, що мають спільний прошарок люті між електродами.

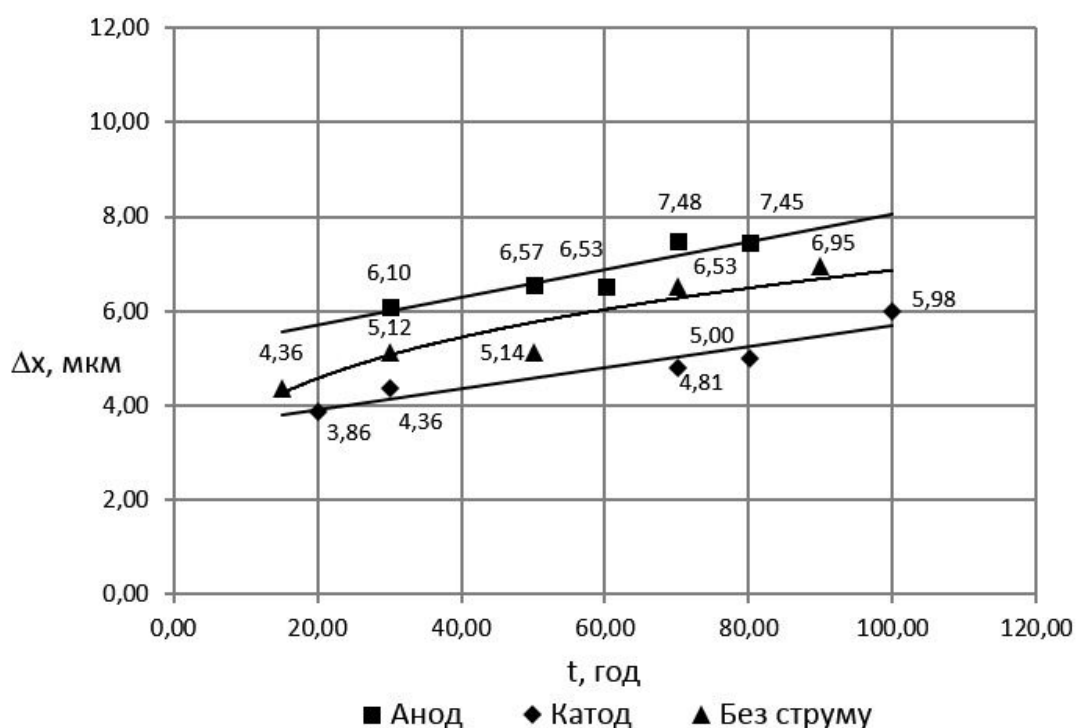


Рис. 6. Залежність середньої ширини інтерметалічного з'єднання від часу експерименту. Температура 190°C , густина струму 10^8 A/m^2 .

Використовуючи дані отримані з експерименту був розрахований інтегральний коефіцієнт дифузії нової фази ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) за наступною формулою [11]:

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

де \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 фазі ($Cu_3Sn + Cu_6Sn_5$).

Середнє значення коефіцієнта взаємної дифузії інтерметалічного з'єднання

$$\tilde{D}\Delta c = 7,31 \cdot 10^{-18} \frac{M^2}{c}.$$

Висновки

1. Результатами експерименту підтверджено факт більш швидкого росту нової фази ($Cu_3Sn + Cu_6Sn_5$) на аноді ніж на катоді. В той же час ріст фази на катоді є повільнішим, ніж у випадку відпалу зразка без пропускання електричного струму.

2. Результати експерименту показали, що при пропусканні електричного струму ізотермічний ріст інтерметалічного з'єднання ($Cu_3Sn + Cu_6Sn_5$) в системі мідь–олово, коли відсутній спільний прошарок люті (Sn) між електродами (Cu) відбувається за лінійним часовим законом, що узгоджується з раніше проведеними експериментальними дослідженнями для системи Cu–Sn та теоретичними передбаченнями.

3. На основі одержаних у роботі даних можна стверджувати, що у випадку існування спільного прошарку олова між мідними електродами при великих густинах струмів перенесення атомів міді від катода до анода через цей прошарок може суттєво впливати на кінетику росту нової фази — параболічний закон росту нової фази, а також призводить до появи пор на катоді.

4. За даними експерименту визначено значення інтегрального коефіцієнта дифузії для фази ($Cu_3Sn + Cu_6Sn_5$): $\tilde{D}\Delta c = 7,31 \cdot 10^{-18} \frac{M^2}{c}$.

Література

1. Tu K. N. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects / K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 2003. – № 94. – P. 5451–5473.
2. Tu K. N. Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples / K. N. Tu, H. Gan // Journal of Applied Physics. – 2005. – № 97. – P. 063514.
3. Gan H. Electromigration in Solder Joints and Solder Lines / H. Gan, W. J. Choi, G. Xu, K. N. Tu // JOM. – 2002. – № 54. – P. 34–37.
4. Liu C. Y. Direct correlation between mechanical failure and metallurgical reaction in flip chip solder joints / C. Y. Liu, C. Chen, A. K. Mal, K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 1999. – № 85. – P. 3882–3886.
5. Lee T. Y. Electromigration of eutectic SnPb and SnAg3.8Cu0.7 flip chip solder bumps and under-bump metallization / T. Y. Lee, K. N. Tu, D. R. Frear // Journal of Applied Physics. – 2001. – № 90. – P. 4502–4508.

6. Choi W. J. Mean-time-to-failure study of flip chip solder joints on Cu/Ni(V)/Al thin-film under bump metallization / W. J. Choi, E. C. C. Yeh, K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 2003. – № 90. – P. 5665–5671.
7. Chao B. Investigation of diffusion and electromigration parameters for Cu–Sn intermetallic compounds in Pb-free solders using simulated annealing / B., Chao S. Chae, X. Zhang, K. Lu, J. Im, P. S. Ho // Acta Materialia. – 2007. – № 55. – P. 2805–2814.
8. Gurov K. P. On the theory of phase growth in the diffusion zone during mutual diffusion in an external electric field / K. P. Gurov, A. M. Gusak // Phys Met Metallogr. – 1981. – № 52. – P. 75–81.
9. Chen C. M. Electromigration effect upon the Sn–0.7 wt% Cu/Ni and Sn–3.5 wt% Ag/Ni interfacial reactions / C. M. Chen, S.W. Chen // Journal of Applied Physics. – 2001. – № 90. – P. 1208–1214.
10. Chen S. W. Electromigration effects upon interfacial reactions / S. W. Chen, C. M. Chen // JOM. – 2003. – № 55. – P. 62–67.
11. Зраєв Д. О. Експериментальне дослідження кінетики росту фази під дією постійного електричного струму в системі мідь-олово / Д. О. Зраєв, С. В. Корнієнко // Вісник Черкаського університету. – 2013. – № 16. – С. 64–69.
12. Беккерт М. Способы металлографического травления / М. Беккерт, Х. Клемм. – М. : Металлургия, 1988. – 400 с.
13. Chae S. Electromigration statistics and evolution for Pb-free joints with Cu and Ni UBM in plastic flip-chip packages / S. Chae, H. Chao, X. Zhang, K. Lu, M. Ding, P. S. Ho // Mater Electron. – 2007. – № 18. – P. 247–258.

Аннотация. *Д.О. Зраев, С.В. Корниенко. Исследование кинетики роста интерметаллического соединения в системе медь – олово при электромиграции. Проведено экспериментальное исследование кинетики роста новой фазы в системе медь-олово при электропереносе. 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. Investigation of the growth kinetics of the intermetallic compound in the system copper - tin with electromigration. Experimental study of the growth kinetics of a new phase in the copper–tin system at an electronic transport is carried out. It is shown that the phase growth on the anode is faster as compared with that on the cathode. The phase growth kinetics on the electrodes corresponds to a linear time law. In these experiments, the anode and cathode have no common contact through the solder layer. This eliminates the diffusion of copper atoms from the cathode to the anode. If the anode and cathode have common contact through the solder layer, then the phase growth kinetics on the electrodes corresponds to a parabolic time law.*

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