

PACS numbers: 64.70.kd, 64.75.St, 66.30.Ny, 66.30.Qa, 68.35.Dv, 68.35.Fx, 85.40.Ls

## Вплив електроміграції на кінетику реакційної дифузії в системі Cu–Sn

С. В. Корнієнко, Д. О. Зраєв

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,  
бульв. Шевченка, 81,  
18031 Черкаси, Україна

Проведено експериментальне дослідження реакційної дифузії в системі Cu–Sn під дією постійного електричного струму густиною у  $7,3 \cdot 10^7$  А/м<sup>2</sup>. Особливістю експерименту було те, що конструкція досліджуваного зразка виключала можливість перенесення атомів Купруму від катода до анода через спільний прошарок цини. За таких умов ріст фази Cu<sub>3</sub>Sn + Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> на аноді відбувається швидше, ніж на катоді. Кінетика росту відповідає лінійному часовому закону  $\Delta x \propto t$ . З використанням моделю процесу реакційної дифузії при електроміграції було проведено аналізу одержаних експериментальних результатів.

**Ключові слова:** електроперенесення, реакційна дифузія, інтерметалева сполука, Cu/Sn.

The experimental study of the reaction diffusion under direct electric current in Cu–Sn system at temperature of 275°C is performed. The current density is of  $7.3 \cdot 10^7$  A/m<sup>2</sup>. In these experiments, anode and cathode have no joint contact through the solder layer. With this design of sample, the diffusion of copper atoms from the cathode to the anode is impossible. In these experimental conditions, the growth of the Cu<sub>3</sub>Sn + Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> phase on the anode is faster than on the cathode. The growth kinetics of phase on the electrodes corresponds to a linear time law  $\Delta x \propto t$ . The voids' growth on the cathode is not observed. When the anode is joined to cathode by the solder layer, the

---

Corresponding author: Semen Viktorovych Kornienko  
E-mail: semen@phys.cdu.edu.ua

Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy,  
81 Shevchenko Blvd., 18031 Cherkasy, Ukraine

Please cite this article as: S. V. Kornienko and D. O. Zraev, Influence of Electromigration on Kinetics of Reaction Diffusion in the Cu–Sn System, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 38, No. 10: 1293–1302 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.10.1293.

formation and growth of voids on the cathode are observed. Using model of reaction diffusion process at electromigration, the analysis of the obtained experimental results is carried out. Based on the obtained results, it is possible to conclude that the joint layer of tin between copper electrodes can significantly influence on the growth kinetics of intermetallic compounds and lead to emergence of voids on the cathode.

**Key words:** electromigration, reaction diffusion, intermetallic compound, Cu/Sn.

Проведено експериментальне дослідження реакційної дифузії в системі Cu–Sn під дією постійного електричного тока щільністю  $7,3 \cdot 10^7$  А/м<sup>2</sup>. Особливістю експеримента було те, що конструкція досліджуваного зразка виключала можливість переносу атомів міді від катода до анода через загальний для них шар олова. При таких умовах ріст фази  $Cu_3Sn + Cu_6Sn_5$  на аноді відбувається швидше, ніж на катоді. Кінетика рісту відповідає лінійному часовому закону  $\Delta x \propto t$ . З використанням моделі процесу реакційної дифузії при електроміграції було проведено аналіз отриманих експериментальних результатів.

**Ключевые слова:** электроперенос, реакционная диффузия, интерметаллическое соединение, Cu/Sn.

*(Отримано 7 липня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Електроміграцію (ЕМ) визнано однією з головних проблем надійності приліткових з'єднань у мікроелектроніці. Найбільш поширеною відмовою приладів електроніки є розрив електричного кола, що спричиняється порами, які викликані ростом інтерметалевих 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 ЕМ [1–5]. Явище електроміграції — це переміщення атомів, що спричиняється електричним струмом і відбувається завдяки розсіянню електронів провідності на атомах, які дифундують, що приводить 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, які є причиною розриву або короткого замикання у з'єднанні. Сучасні тенденції розвитку комп'ютерної техніки, а саме, зменшення розмірів інтегральних мікросхем, збільшення їх потужності та зростання щільності елементів, призвели до збільшення густини струму і, як наслідок, до більшого прояву ЕМ.

ІМС, що виникають і ростуть на межі припій/метал, суттєво впливають на механічну міцність та електропровідність з'єднання.

Ріст ІМС при протіканні постійного електричного струму залежить не тільки від густини струму, але і від його напрямку, зазвичай, спостерігають підсилення швидкості росту ІМС на аноді і послаблення на катоді — ефект полярності [6–8]. Що стосується кінетики росту ІМС, то в цьому питанні не має повної ясності: у частині робіт отримано лінійну залежність ширини прошарку ІМС від часу  $\Delta x \propto t$  [10–13], в іншій — параболічну  $\Delta x^2 \propto t$  [6, 8, 13, 14].

Аналіза кінетики і морфології ІМС у припайних з'єднаннях є досить непростою, оскільки різні ефекти можуть бути домінантними: електроміграція, стиснення струму, термоміграція. На це впливає як температура в системі, так і склад та геометрія з'єднань.

У зв'язку з потенційною небезпекою, яку може спричинити свинець здоров'ю людей і навколишньому середовищу сучасне виробництво переходить на безолівні прилутки. Зараз більшість безолівних прилутків є стопами на основі цини (вміст Sn більше ніж 95%), а отже, властивості цини є домінуючими в поведінці припою. Тому реакції на межі між циною і різними металевими підложжями (Ni, Cu, Ag), особливо при великих густинах струму, інтенсивно досліджуються [15–17].

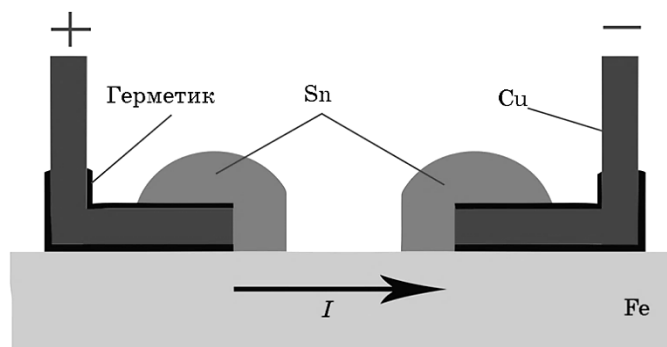
У переважній більшості таких досліджень анода і катода з'єднані між собою спільним шаром припою Cu/Sn/Cu — саме така конструкція відповідає реальним з'єднанням мікроелектроніки. Але спільний для обох мідних електрод прошарок цини уможливорює перенесення атомів Купруму з катода на аноду, що впливає на ріст ІМС на відповідних електродах, і ускладнює аналізу цього процесу.

Метою роботи було дослідити ріст ІМС в системі Cu–Sn при електроперенесенні за умови відсутності спільного прошарку цини між мідними електродами.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для проведення експерименту була розроблена спеціальна конструкція досліджуваного зразка (рис. 1), в якій не можливе перенесення атомів Купруму від катода до анода через спільний прошарок цини. При виготовленні зразків використовувалися такі матеріали: мідні (99,9%) дротинки з поперечним перерізом  $d = 0,24$  мм; чиста гранульована цина (99,9%); залізна пластинка товщиною 0,5 мм і латеральним розміром  $1,5 \times 4$  см<sup>2</sup>.

Один з кінців мідної дротини (її довжина приблизно 5 см), що приєднується до джерела струму, звільняли від ізоляції та залужували припоєм. Інший, що використовувався до паяльного з'єднання, покривався жаростійким герметиком. Далі на ньому робили поперечний зріз, який ретельно шліфували та промивали у воді. Лакова ізоляція мідних дротинок та додатково нанесений герметик роблять неможливим проходження струму через бічну пове-



**Рис. 1.** Схематичне зображення зразка для експериментального дослідження впливу електроміграції на реакційну дифузію в системі мідь–цин.

**Fig. 1.** The schematic drawing of the setup for the experimental study of influence of electromigration on reactionary diffusion in system copper–tin.

рхню, тим самим забезпечуючи проходження струму тільки через поперечний переріз дротини, що уможливило контролювати густину струму при проведенні експерименту. Підготовлені таким чином дротини були припаяні до залізної пластинки, при цьому кількість цини, яка використовувалася для припайного з'єднання окремої дротини, контролювалася і була приблизно рівною 225 мг. Відпал зразків проводився за температури 175°C та при густині струму у  $7,3 \cdot 10^7$  А/м<sup>2</sup>.

Дослідження мікроструктури інтерметалідів проводилося за допомогою металографічного мікроскопу ПМТ-3. Підготовка мікрошліфа зразка включала наступні операції: механічне оброблення за допомогою абразивного паперу «Р 100»–«Р 3000», полірування на обертальному верстаті з використанням дрібнодисперсного розчину Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, травлення у реактиві (5 мл НСl + 95 мл С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН) протягом 40 с, промивання у воді та просушування.

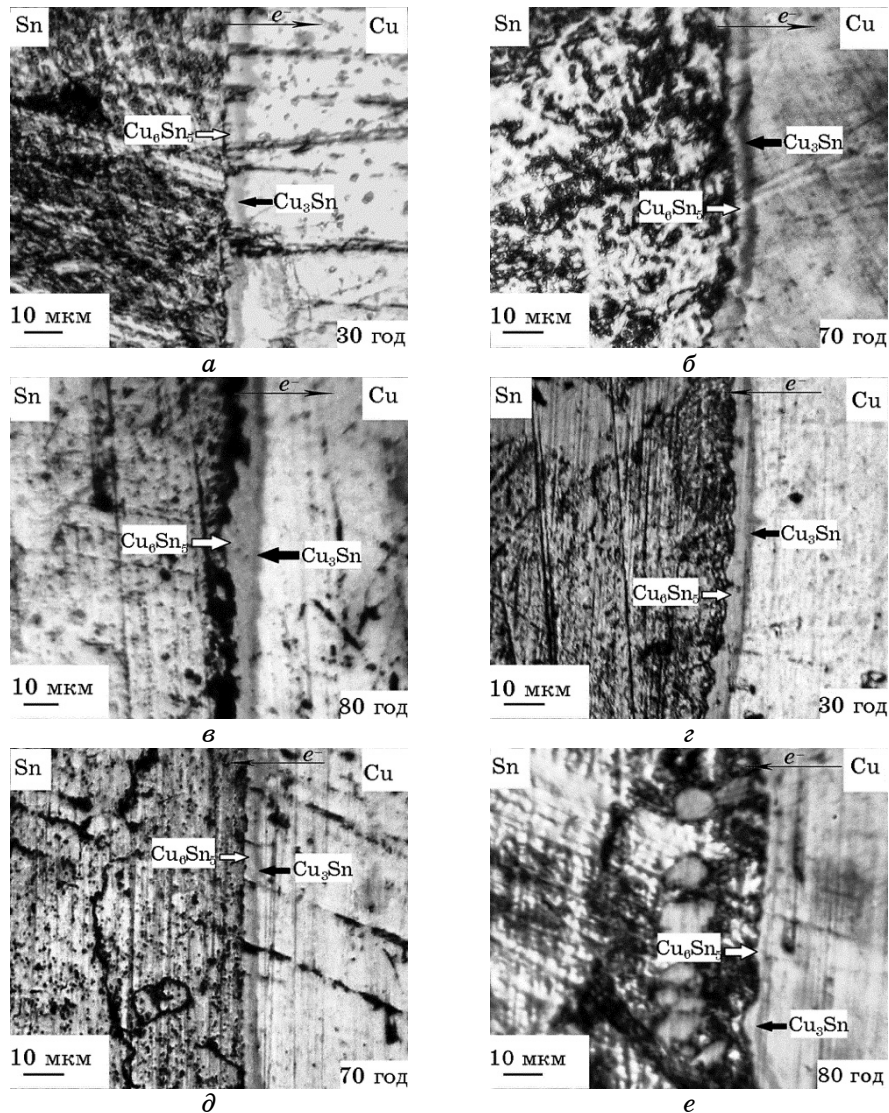
### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Склад дифузійної зони в системі Cu/Sn як на аноді, так і на катоді є однаковим: одночасно ростуть дві ІМС — Cu<sub>3</sub>Sn і Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (рис. 2).

Оскільки ширина Cu<sub>3</sub>Sn є значно меншою, ніж Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, то для спрощення аналізу кінетики реакційної дифузії розглядали ці ІМС, як одну фазу Cu<sub>3</sub>Sn + Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Аналогічний підхід для аналізу результатів експерименту було застосовано у роботах Ту [1, 8].

Визначення середньої товщини ІМС (Cu<sub>3</sub>Sn + Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>) здійснювалось шляхом аналізу цифрових фотографій шліфа за допомогою програми Adobe Photoshop CS5. При цьому площа поверхні, яку за-

ймає ІМС на фотографії шліфа, ділилася на довжину поперечного перерізу дротинки.



**Рис. 2.** Оптичні мікрознімки міжфазної межі Cu/Sn для різних часів: сторона аноди (а-в), сторона катоди (г-е), температура відпалу 175°C, густина струму  $7,3 \cdot 10^7 \text{ A/m}^2$ .

**Fig. 2.** Optical micrographs of the Cu/Sn interface for various times: the side of the anode (a–в), the side of the cathode (г–е) at annealing temperature of 175°C and current density of  $7.3 \cdot 10^7 \text{ A/m}^2$ .

Ріст ІМС на аноді відбувається швидше, ніж на катоді. Цей результат є проявом ефекту полярності при реакційній дифузії під дією постійного електричного струму. Оскільки для системи Cu–Sn мідь є більш рухливим компонентом, ніж цина [18], то слід було б очікувати більш швидкого росту фази на катоді, бо саме на ньому потік електронів сприяє дифузії атомів Купруму, а отже, і росту ІМС. В роботах Ту, більш швидкий ріст ІМС на аноді, ніж на катоді, для системи Cu/Sn пояснюється перенесенням атомів Cu від катода до анода через спільний прошарок цини між ними, завдяки ЕМ. Цей процес також супроводжується утворенням пор на катоді між ІМС та циною. Таким чином катода поступово розчиняється в цині, а атоми Cu з нього приймають участь у рості ІМС на аноді [19, 20]. В нашому експерименті таке перенесення неможливе, але результат залишається незмінним. З огляду на це спробуємо його пояснити.

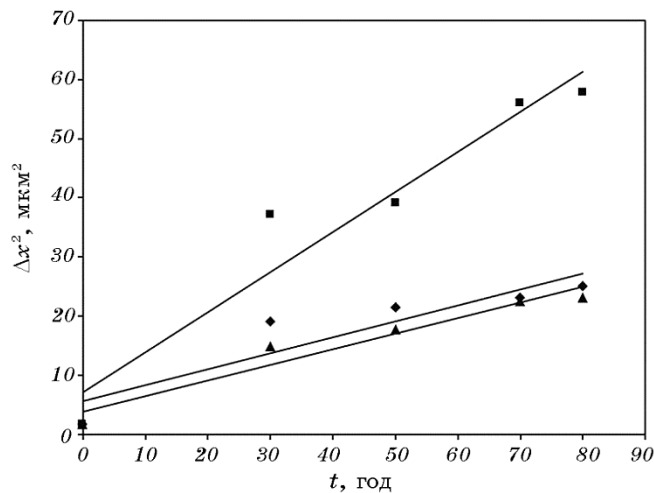
Перший модель фазоутворення і конкуренції інтерметалевих фаз під дією постійного електричного струму було запропоновано Гуровим і Гусаком [21, 22]. Потім він одержав розвиток шляхом врахування існування нерівноважних вакансій у системі та скінченної швидкості реакції на міжфазних межах [23, 24]. Згідно з цим моделлю реакційної дифузії при електроміграції рівняння швидкості росту нової фази буде наступним:

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

де  $c_{\text{Cu}}$  та  $c_{\text{Sn}}$  — концентрації (середні значення) атомів Cu та Sn в ІМС ( $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ),  $\Delta c_{\text{Cu}}$  — концентраційний інтервал гомогенності за компонентом Cu в ІМС,  $\Delta x$  — ширина ІМС,  $E_x$  — проекція напруженості електричного поля на вісь  $OX$ ,  $z_{\text{Cu}}$ ,  $z_{\text{Sn}}$  — ефективні заряди атомів Cu та Sn,  $D_{\text{Cu}}^*$ ,  $D_{\text{Sn}}^*$  — коефіцієнти ізоотної дифузії Cu та Sn,  $\tilde{D}$  — коефіцієнт взаємної дифузії по Даркену ( $\tilde{D} = c_{\text{Cu}}D_{\text{Cu}} + c_{\text{Sn}}D_{\text{Sn}}$ ),  $e$  — елементарний електричний заряд.

В експерименті для аноди  $E_x > 0$ , а для катода  $E_x < 0$ . Крім того, ефективні заряди атомів  $z_{\text{Cu}}$ ,  $z_{\text{Sn}}$  є від'ємними величинами. Отже, згідно з (1), фаза буде рости швидше на аноді, ніж на катоді, якщо  $|D_{\text{Cu}}^* z_{\text{Cu}}| < |D_{\text{Sn}}^* z_{\text{Sn}}|$ . За результатами експерименту було одержано:  $|D_{\text{Cu}}^* z_{\text{Cu}} - D_{\text{Sn}}^* z_{\text{Sn}}| = 1,01 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ . Слід зазначити, що цей результат узгоджується з дифузійними параметрами для системи Cu–Sn, отриманими шляхом чисельного моделювання реакційної дифузії при ЕМ [11, 12].

Залежність ширини фази ( $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) від часу проведення експерименту є складною. Якщо спробувати описати результати параболічною залежністю (рис. 3), то можна побачити, що вона досить добре працює для випадку без струму, але погано для випадку

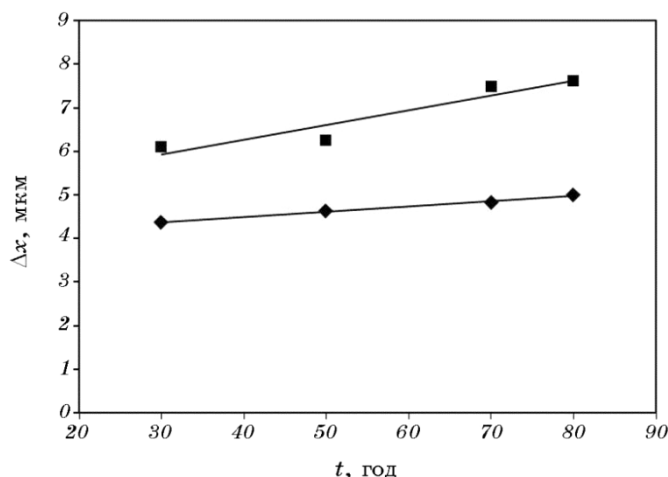


**Рис. 3.** Залежність квадрату середньої ширини інтерметалевої сполуки від часу експерименту, температура відпалу 178°C, густина струму  $7,3 \cdot 10^7$  А/м<sup>2</sup> (□ — анода, ◆ — катода, ▲ — без струму).

**Fig. 3.** The dependence of a square of average thickness of an intermetallic compound on experiment time at annealing temperature of 178°C and current density of  $7.3 \cdot 10^7$  A/m<sup>2</sup> (□—anode, ◆—cathode, ▲—without electric current).

електроміграції: значні відхилення експериментальних точок, від апроксимаційної прямої лінії, як для катода, так і для анода. Але якщо виключити з аналізу початкове значення ширини фази, то ця залежність при електроміграції має лінійний характер ( $\Delta x \propto t$ ) (рис. 4), причому на катоді ріст досить повільний. Це відповідає висновкам вищезгаданого моделю реакційної дифузії [21–23]: електроміграція призводить до поступової зміни кінетики росту ІМС від параболічної ( $\Delta x^2 \propto t$ ) до лінійної ( $\Delta x \propto t$ ) у випадку, коли напрямок електричного струму сприяє росту фази (напрямок руху електронів співпадає з напрямком дифузії найбільш рухливого компонента — до анода). Якщо ж електричний струм перешкоджає росту нової фази (напрямок руху електронів протилежний до напрямку дифузії найбільш рухливого компонента — до катода), то ріст фази має поступово сповільнюватися, поки зовсім не припиниться.

Згідно з рівнянням (1) ріст ІМС при відсутності струму за тих же умов, що і при ЕМ, має бути швидшим, ніж на катоді, але повільнішим, ніж на аноді. Саме це і спостерігається в переважній більшості експериментів. Слід зазначити, що в таких роботах анода і катода мали спільний прошарок цини, а отже, на кінетику росту фаз впливав процес перенесення атомів Купруму від катода до анода. Результати нашого дослідження виключають таке перенесення



**Рис. 4.** Залежність середньої ширини інтерметалевої сполуки від часу експерименту, температура відпалу  $178^{\circ}\text{C}$ , густина струму  $7,3 \cdot 10^7 \text{ A/m}^2$  ( $\square$  — анода,  $\blacklozenge$  — катода).

**Fig. 4.** The dependence of average thickness of an intermetallic compound on experiment time at annealing temperature of  $178^{\circ}\text{C}$  and current density of  $7.3 \cdot 10^7 \text{ A/m}^2$  ( $\square$ —anode,  $\blacklozenge$ —cathode).

і показують, що на обох електродах ріст фаз відбувається швидше ніж для випадку, коли електричний струм відсутній. Відмітимо, що подібну кінетику росту ІМС при ЕМ спостерігали також і у наступних дослідженнях: [7, 17, 25]. Зауважимо, що в нашій роботі відпал для досліджування росту ІМС при відсутності струму здійснювався при  $178^{\circ}\text{C}$ , що на  $3^{\circ}\text{C}$  вище, ніж зі струмом, щоб компенсувати вплив додаткового нагріву за рахунок Джоулевого тепла. В рамках моделю реакційної дифузії, яку ми використовуємо, це можливо, якщо припустити, що коефіцієнт взаємної дифузії  $\tilde{D}$  залежить від величини електричного струму, що протікає в дифузійній системі. В існуючій зараз теорії електроперенесення така залежність відсутня. Можливо, електричний струм, особливо при великій густині, збільшує концентрацію точкових дефектів в системі, що і приводить до зростання коефіцієнта дифузії. Це припущення, звичайно, потребує подальшого більш детального дослідження.

З використанням даних експерименту з кінетики росту нової фази та формули (1) було розраховано інтегральний коефіцієнт дифузії для ІМС ( $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )  $\tilde{D}\Delta c = 7,31 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ .

#### 4. ВИСНОВКИ

1. В системі  $\text{Cu}/\text{Sn}$  при електроміграції на аноді фаза  $\text{Cu}_3\text{Sn} +$



- + Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> росте швидше ніж на катоді, навіть за відсутності спільного прошарку цини між електродами. Цей результат є можливим, якщо для фази виконується наступна умова:  $|D_{Cu}^* z_{Cu}| < |D_{Sn}^* z_{Sn}|$ .
2. Ріст фази Cu<sub>3</sub>Sn + Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> в системі Cu–Sn при пропусканні електричного струму відбувається за лінійним часовим законом.
  3. На основі одержаних у роботі даних можна стверджувати, що спільний прошарок цини між мідними електродами при великих густинах струмів може суттєво впливати на кінетику росту ІМС, а також призводить до появи пор на катоді.
  4. За результатами експерименту визначена величина інтегрального коефіцієнта дифузії для фази Cu<sub>3</sub>Sn + Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> за температури відпалу 178°C:  $\bar{D}\Delta c = 7,31 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ .
  5. Електричний струм може впливати на величину коефіцієнта дифузії.

### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **94**: 5451 (2003).
2. W. J. Choi, E. C. C. Yeh, and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **90**: 5665 (2003).
3. K. N. Chiang, C. C. Lee, C. C. Lee, and K. M. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **88**: 072102 (2006).
4. Ch. Chen, H. M. Tong, and K. N. Tu, *Ann. Rev. Mater. Res.*, **40**: 531 (2010).
5. T. Tian, K. Chen, A. A. MacDowell, D. Parkinson, Y. S. Lai, and K. N. Tu, *Scr. Mater.*, **65**: 646 (2011).
6. R. An, Y. Tian, R. Zhang, and C. Wang, *J. Mater. Sci.—Mater. Electron.*, **26**: 2674 (2015).
7. H. Gan, W. J. Choi, G. Xu, and K. N. Tu, *JOM*, **54**: 34 (2002).
8. S. W. Chen and C. M. Chen, *JOM*, **55**: 62 (2003).
9. K. N. Tu and H. Gan, *J. Appl. Phys.*, **97**: 063514 (2005).
10. C.-M. Chen and S.-W. Chen, *J. Electron. Mater.*, **28**, No. 7: 902 (1999).
11. C.-M. Chen and S.-W. Chen, *Acta Mater.*, **50**: 2461 (2002).
12. B. Chao, S. Chae, X. Zhang, K. Lu, M. Ding, J. Im, and P. S. Ho, *J. Appl. Phys.*, **100**: 084909 (2006).
13. B. Chao, S. Chae, X. Zhang, K. Lu, J. Im, and P. S. Ho, *Acta Mater.*, **55**: 2805 (2007).
14. S. W. Chen and C. M. Chen, *J. Electron. Mater.*, **27**, No. 11: 1193 (1998).
15. X. Gu, D. Yang, Y. C. Chan, and B. Y. Wu, *J. Mater. Res.*, **23**, No. 10: 2591 (2008).
16. B. Chao, S. Chae, X. Zhang, K. Lu, J. Im, and P. S. Ho, *Acta Mater.*, **55**: 2805 (2007).
17. L. D. Chen, M. L. Haung, and S. M. Zhou, *J. Alloys Compd.*, **504**: 535 (2010).
18. K. N. Tu and R. D. Thompson, *Acta Metall.*, **30**: 947 (1982).
19. Y. C. Hu, Y. L. Lin, C. R. Kao, and K. N. Tu, *J. Mater. Res.*, **18**: 2544 (2003).
20. Y. H. Lin, C. M. Tsai, Y. C. Hu, Y. L. Lin, and C. R. Kao, *J. Electron. Mater.*, **34**: 27 (2005).
21. K. P. Gurov and A. M. Gusak, *Fiz. Met. Metalloved.*, **52**, No. 4: 767 (1981) (in Russian).

22. K. P. Gurov and A. M. Gusak, *Fiz. Met. Metalloved.*, **53**, No. 5: 842 (1982) (in Russian).
23. S. V. Kornienko and A. M. Gusak, *Philos. Magazine*, **89**, No. 6: 525 (2009).
24. I. V. Korzhovska and S. V. Kornienko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **31**, No. 8: 1143 (2009) (in Ukrainian).
25. J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, and Z. A. Munir, *Acta Mater.*, **51**, No. 15: 4487 (2003).