

电场作用下 Cu/Sn/Cu 扩散偶的界面扩散行为

孟祥瑞 高秉阳 曹志强  
(大连理工大学材料科学与工程学院)

**摘 要** 利用同步辐射 X 射线研究了电场作用下 Cu/Sn/Cu 扩散偶的界面扩散行为及微观组织演变。分别在无电流、双向脉冲电流和直流电流作用下探究了 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 的生长动力学。结果发现,双向脉冲电场可以显著抑制 Sn/Cu 界面 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 的生长,迫使 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 在 Sn 焊料中以板条状析出。而直流电场可以有效促使 Cu/Sn/Cu 扩散偶中的 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 从阳极向阴极方向生长。

**关键词** 同步辐射 X 射线;原位观测;生长动力学;电场作用

**中图分类号** TG146.1<sup>+</sup>1;TG146.1<sup>+</sup>4      **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.09.009      开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Interfacial Diffusion Behavior of Cu/Sn/Cu Diffusion Couples under Electric Field  
Meng Xiangrui, Gao Bingyang, Cao Zhiqiang  
(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology)

**Abstract:** The interfacial diffusion behavior and microstructure evolution of Cu/Sn/Cu diffusion couple under electric field were in-situ observed by synchrotron radiation X-ray. The growth kinetics of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> was in-situ investigated under absence of current, bidirectional pulse current and direct current, respectively. The results indicate that the growth of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> at the Sn/Cu interface is significantly inhibited by the bidirectional pulsed electric field, which forces the precipitation of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> in the Sn solder in form of plates. DC field can effectively promote the growth of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> in Cu/Sn/Cu diffusion pairs accidentally from anode to cathode.

**Key Words:** Synchrotron X-ray Radiography, In-situ Observation, Growth Kinetics, Electric Field Action

收稿日期:2021-03-20;修改稿收到日期:2021-05-20  
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51771041)  
第一作者简介:孟祥瑞,男,1996 年出生,硕士研究生,辽宁大连(116023),E-mail:mxr523523@163.com  
通信作者:曹志强,男,1965 年出生,教授,辽宁大连(116023),E-mail:caozq@dlut.edu.cn  
引用格式:孟祥瑞,高秉阳,曹志强. 电场作用下 Cu/Sn/Cu 扩散偶的界面扩散行为[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(9):1 102-1 108.  
MENG X R, GAO B Y, CAO Z Q. Interfacial diffusion behavior of Cu/Sn/Cu diffusion couples under electric field[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(9):1 102-1 108.

[6] ZHOU Z J, WANG L, WANG D, et al. Effect of secondary orientation on room temperature tensile behaviors of Ni-base single crystal superalloys[J]. Materials Science & Engineering, 2016, A659 (6): 130-142.

[7] YANG W P, LI J R, LIU S Z, et al. Orientation dependence of transverse tensile properties of nickel-based third generation single crystal superalloy DD9 from 760 to 1 100 °C [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(3): 558-568.

[8] 杨梅. 基于晶体塑性理论的板材塑性及损伤行为研究[D]. 上海:上海交通大学, 2009.

[9] TAYLOR G I, ELAM C F, LECTURE B. The distortion of an aluminium crystal during a tensile test[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1923, A102(719): 643-667.

[10] HILL R. Generalized constitutive relations for incremental deformation of metal crystals by multislip[J]. Journal of the Mechanics & Physics of Solids, 1966, 14(2): 95-102.

[11] ASARO R J, RICE J R. Strain localization in ductile single crystals[J]. Journal of the Mechanics & Physics of Solids, 1977, 25 (5): 309-338.

[12] BURGERS W G. Plasticity of crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 1969, 5(3): 226.

[13] 范婉婉,王涛,侯洁,等. 基于 CPRVE 模型的 304 不锈钢极薄箔材参数标定[J]. 塑性工程学报, 2019, 26(4): 268-273.

[14] 钟飞. 基于晶体塑性有限元的镍基合金 GH4169 拉伸性能及疲劳行为研究[D]. 上海:华东理工大学, 2017.

[15] 叶诚辉. Inconel 718 合金相性能的第一性原理和晶体塑性有限元研究[D]. 上海:上海交通大学, 2016.

[16] 喻健,李嘉荣,史振学,等. DD6 单晶高温合金 760 °C 和 1 070 °C 拉伸行为与变形机制[J]. 航空材料学报, 2015, 35(5): 13-20.

[17] PEIRCE D, ASARO R J, NEEDLEMAN A. An analysis of non-uniform and localized deformation in ductile single crystals[J]. Acta Metallurgica, 1982, 30(6): 1 087-1 119.

[18] 郭运强,张克实,耿小亮,等. 晶体塑性模型在单晶铜低周疲劳行为中的应用[J]. 机械强度, 2009, 31(2): 276-281.

[19] SAUZAY M. Cubic elasticity and stress distribution at the free surface of polycrystals[J]. Acta Materialia, 2006, 55(4): 1 193-1 202.

[20] SUN S Y, LI L, YUE Z F, et al. Experimental and numerical investigation on fretting fatigue behavior of Nickel-based single crystal superalloy at high temperature[J]. Mechanics of Materials, 2020, 150: 103 595.

[21] SUN S Y, LI L, YUE Z F, et al. Fretting fatigue failure behavior of nickel-based single crystal superalloy dovetail specimen in contact with powder metallurgy pads at high temperature[J]. Tribology International, 2020, 142: 105 986.

(编辑:刘晨辉)

3D 集成电路是当前微电子工业的一个趋势,在 3D 集成电路的电子封装中,倒装焊凸点的直径约为 100  $\mu\text{m}$ ,随着进一步微型化发展甚至有望降至 1  $\mu\text{m}$ <sup>[1]</sup>,此时通过焊点的电流密度将达到  $10^4 \text{ A/cm}^2$ ,会导致焦耳热效应更加突出,低熔点焊料凸点可能会局部熔化<sup>[2~4]</sup>。此外,电迁移的影响更加显著,这将会是焊点的主要失效模式之一<sup>[5,6]</sup>。YANG T L 等<sup>[7]</sup>提出一种固液互扩散(SLID)键合形成全金属间化合物(IMC)焊点的新技术,具有低温粘合制备、高温下使用的优势。SLID 键合技术制备的高使用温度焊点,其主要的结合产物为高熔化温度的 IMC。由于金属间化合物相(IMC 相)具有硬脆的特性,生长厚度较小、IMC 层过薄会导致倒装焊点结合强度不够,而 IMC 层过厚则会导致焊点呈硬脆性。因此实现对 IMCs 层的主观调控对电子封装产业有重要意义。

电场通过电迁移、帕尔帖效应、焦耳热、电磁力等作用,影响界面扩散行为及微观组织演变。WANG T M 等<sup>[8]</sup>研究了直流电( $7\sim 32 \text{ A/cm}^2$ )对 Sn-12Bi 合金的枝晶组织的影响,发现直流电可以抑制枝晶分支,将枝晶尖端改性为圆形或扁平形,甚至可以按照尖端分裂的方式分支初级枝晶。LIOTTI E 等<sup>[9]</sup>深入讨论了由脉冲电磁场引起的枝晶破碎,并优化了脉冲电磁场参数以增强 Al-15Cu 合金的晶粒细化性能。YANG F F 等<sup>[10]</sup>研究了直流电对 Sn-50Pb 合金晶粒形核和生长的影响,发现最终晶粒尺寸对于电流强度十分敏感。但相对而言,将同步辐射 X 射线原位观测技术引入此领域并利用该技术研究双向脉冲电场和直流电场对 Sn/Cu 扩散偶中 IMCs 形成规律的影响相对较少,缺乏双向脉冲电场和直流电场对于 IMCs 生长动力学的全过程探究。因此,利用同步辐射 X 射线原位观测技术进行双向脉冲电场和直流电场对 Sn/Cu 扩散偶中 IMCs 层的主观调控探究是非常必要的。

同步辐射 X 射线原位观测技术可以利用由时间分辨的高分辨率成像来进行界面反应的原位观察<sup>[11~13]</sup>,并已被广泛用作研究电流下枝晶生长动态过程的有力工具<sup>[8~10,14]</sup>。同步辐射成像具有实时观察、高衬度、高分辨率的特点,其可以实时、连续地观察凝固全过程<sup>[15]</sup>;同步辐射光源相干性好,可以获得更高的图像衬度,而且光源准直性好、亮度高,可以获得更高的图像分辨率。因此,同步辐射 X 射线原位观测是目前实验室条件下唯一可实现的实时观测手段。

迄今为止,许多互连材料系统已应用于 SLID 键合,如 Cu-Sn、Ag-Sn、Au-Sn、Ni-Sn、Cu-In、Au-In 和 Cu-Ga。在一系列材料系统中,Cu/Sn/Cu 系统是最常见的。本课题以 Cu/Sn/Cu 扩散偶为研究对象,利用同

步辐射成像技术,原位探究双向脉冲电场、直流电场对其界面扩散行为及微观组织演变的影响,以实现对其主观调控,进一步丰富电场作用下的界面扩散理论。采用同步辐射 X 射线原位成像技术,直接观察了 Cu/Sn/Cu 界面在不同双向脉冲电流密度和不同直流电流密度下  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的形貌演化。本课题旨在全面了解双向脉冲电流和直流电流对  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的影响,以实现对其主观控制,使 IMCs 层更加细化和均质化,满足日益增长的 3D 集成电路电子封装对高熔点焊点连接的需求。

## 1 试验过程和方法

### 1.1 试样制备

Cu/Sn/Cu 扩散偶由 100  $\mu\text{m}$  厚、纯度为 99.99% 的铜箔和锡箔制备,由激光切割机分别裁切为 10 mm 的正方形 Cu 片和  $\phi 1 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  的 Sn 条,对切割边缘进行轻微磨抛后使用无水乙醇清洗表面。Sn 条浸入助焊液 2 min 后取出,Cu 片和 Sn 条在显微镜下按照 Cu、Sn、Cu 的顺序组合为 Cu/Sn/Cu 扩散偶用以观察其在电场作用下的组织演变行为。

### 1.2 试验方法

成像试验在上海光源第三代同步辐射加速器设施(SSRF,中国)的 BL13W1 线站<sup>[16]</sup>进行,X 射线能量和曝光时间分别为 26 keV 和 5 s,试样距检测器 80 cm,成像装置见图 1。X 射线束穿过试样并将图像投影到 CCD 相机上,图像信号被转换为数字信号,分辨率为 0.325  $\mu\text{m}$ /像素。热电偶测温端置于试样表面,以便精准控温。成像过程中,试样温度保持 260  $^\circ\text{C}$ ,分别在无电流、直流电流( $j=300$  和  $500 \text{ A/cm}^2$ )、双向脉冲电流( $j=300$  和  $500 \text{ A/cm}^2$ , 500 Hz,双向矩形波)的条件下进行成像观测。

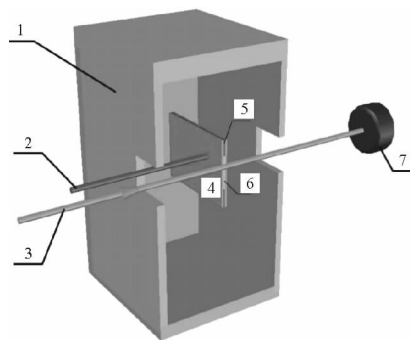
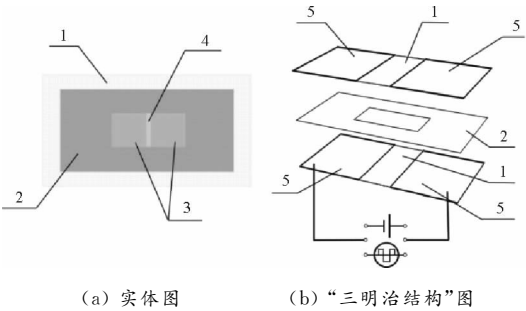


图 1 2D 同步辐射 X 射线原位成像试验装置的示意图  
Fig.1 Schematic diagram of an experimental device for 2D synchrotron X-ray in situ imaging  
1.电阻炉 2.热电偶 3.同步辐射 X 射线 4. $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片  
5.云母片 6.试样 7.CCD 相机

Cu/Sn/Cu 扩散偶组合成的“三明治结构”试样见图 2。可以看出,“三明治结构”由两块 280  $\mu\text{m}$  厚的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷片构成,中间夹有 65  $\mu\text{m}$  厚的云母片。云母片中间含有 21 mm $\times$ 10 mm 矩形腔,用于放置 Cu/Sn/Cu 扩散偶,见图 2。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷片两端包裹超薄柔性石墨纸(FGS),夹紧后并分别与两侧铜片接触以便引入电流。



(a) 实体图 (b) “三明治结构”图

图 2 由 Cu/Sn/Cu 扩散偶组合成的“三明治结构”试样  
Fig.2 A “sandwich structure” specimen composed of Cu/Sn/Cu diffusion couples  
1.云母片 2. $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片 3.Cu 片 4.Sn 条 5.柔性石墨纸

2 试验结果分析

图 3 为在 500  $\text{A}/\text{cm}^2$  直流电场和双向脉冲电场作用下,Cu/Sn/Cu 扩散偶的 XRD 分析结果。可以看出,扩散偶中仅存在 Cu、Sn 以及  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,说明在扩散偶界面反应过程中只析出了  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  一种金属间化合物。

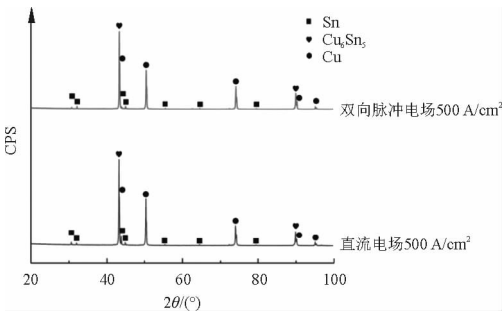


图 3 Cu/Sn/Cu 扩散偶的 XRD 分析结果  
Fig.3 XRD analysis of Cu/Sn/Cu diffusion couples

图 4 为在无电流和施加双向脉冲电流下,Cu/Sn/Cu 扩散偶中  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的析出形貌。典型晶粒在图中由

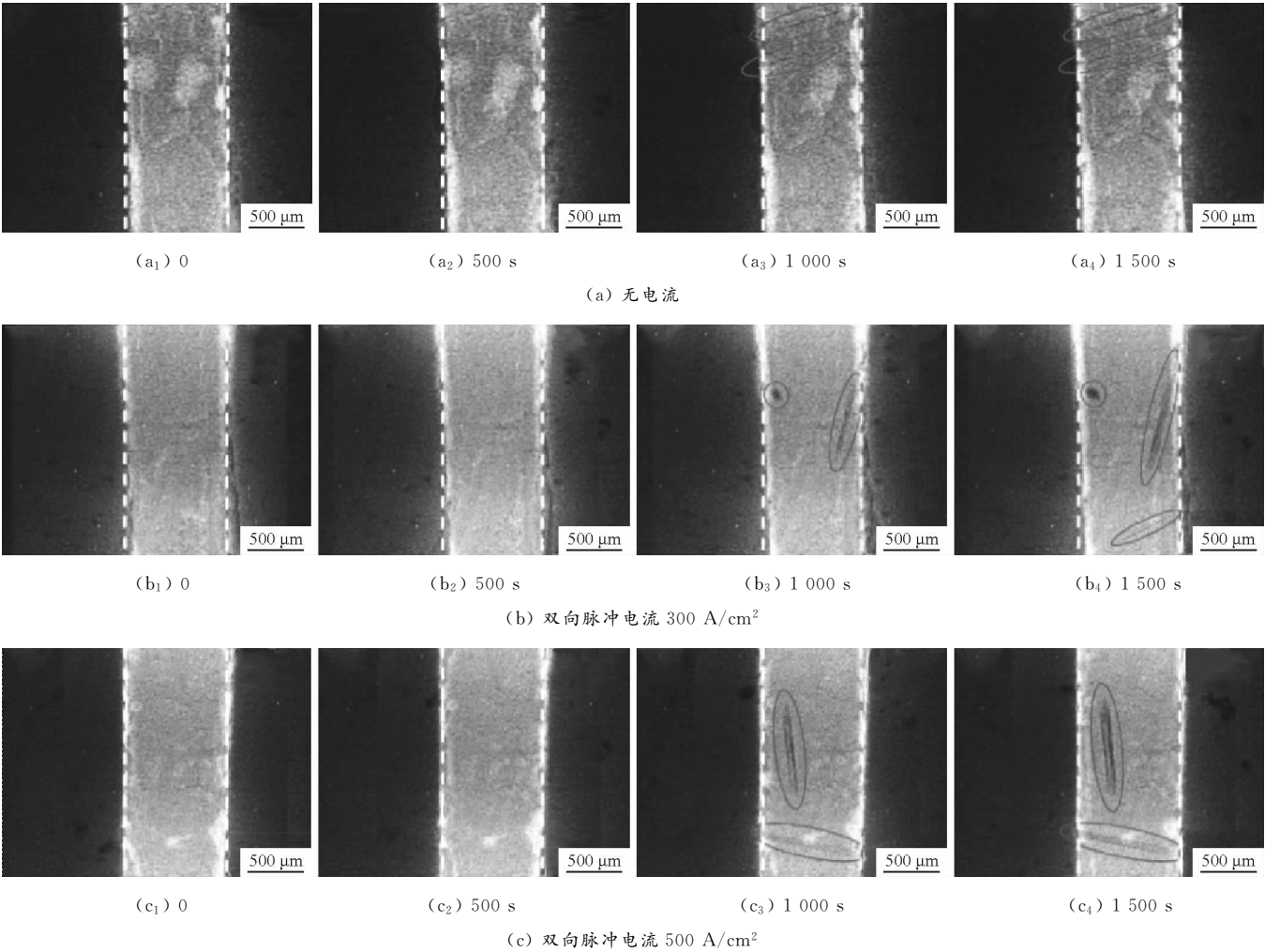


图 4 在无电流和施加双向脉冲电场下, $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  析出行为的全过程

Fig.4 The whole process of precipitation behavior of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  in the absence of current and bidirectional pulse electric field

黑色圈圈出,白色虚线代表着反应开始前 Cu/Sn 的界面初始位置。横向对比图 4a,可以看到在无电流影响下,Cu/Sn/Cu 界面在 0~500 s 范围内无明显变化,而在 500~1 000 s 内析出连通两侧界面的细针状  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 。而从图 4b、图 4c 可以明显看到,在 300 A/cm<sup>2</sup> 和 500 A/cm<sup>2</sup> 双向脉冲电流下,Cu/Sn/Cu 界面在 0~500 s 内无明显变化,500~1 000 s 阶段  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  在 Cu/Sn 界面的生长受到显著抑制,转而直接从非界面处的 Sn 基体中析出板条状  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,垂直于电流方向生长,1 000~1 500 s 内进一步粗化。

从图 4a<sub>4</sub>、图 4b<sub>4</sub>、图 4c<sub>4</sub> 可以发现,Cu/Sn 界面与白色虚线几乎重合,界面未发生明显移动,Cu 的溶解十分有限。同时,施加双向脉冲电场后已完全抑制沿界面细针状  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的生长,在 500 A/cm<sup>2</sup> 时, $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  甚至脱离 Cu/Sn 界面独立析出。

图 5 为在无电流和施加直流电场下,Cu/Sn/Cu 扩

散偶中  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的析出过程。典型晶粒见黑色圆圈处,白色虚线代表着反应开始前 Cu/Sn 的界面初始位置。对比图 5b,可以看到,在 300 A/cm<sup>2</sup> 直流电流下,在 0 s 时,Cu/Sn/Cu 扩散偶中无明显变化;在 500 s 时,Cu/Sn/Cu 扩散偶中能观察到细针状的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  形核析出,并继续沿着阳极至阴极方向生长;在 1 000 s 时,Cu/Sn/Cu 扩散偶中原本电流方向上的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  继续生长;最后在 1 500 s 时,能明显观察到许多沿阳极至阴极直流电流方向生长的细针状  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相。

横向对比图 5c,可以发现在 500 A/cm<sup>2</sup> 直流电流下,Cu/Sn/Cu 扩散偶从 0~1 500 s 的生长过程与在 300 A/cm<sup>2</sup> 直流电流时相似,不过 500 A/cm<sup>2</sup> 直流电流下,Cu/Sn/Cu 扩散偶中细针状  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  沿阳极至阴极方向的界面生长更明显,数量更多,长度更长,几乎占满了整个 Cu/Sn/Cu 扩散偶,其生长情况受到了进一步的促进,在扩散偶中几乎形成了全金属间化合物的互连。

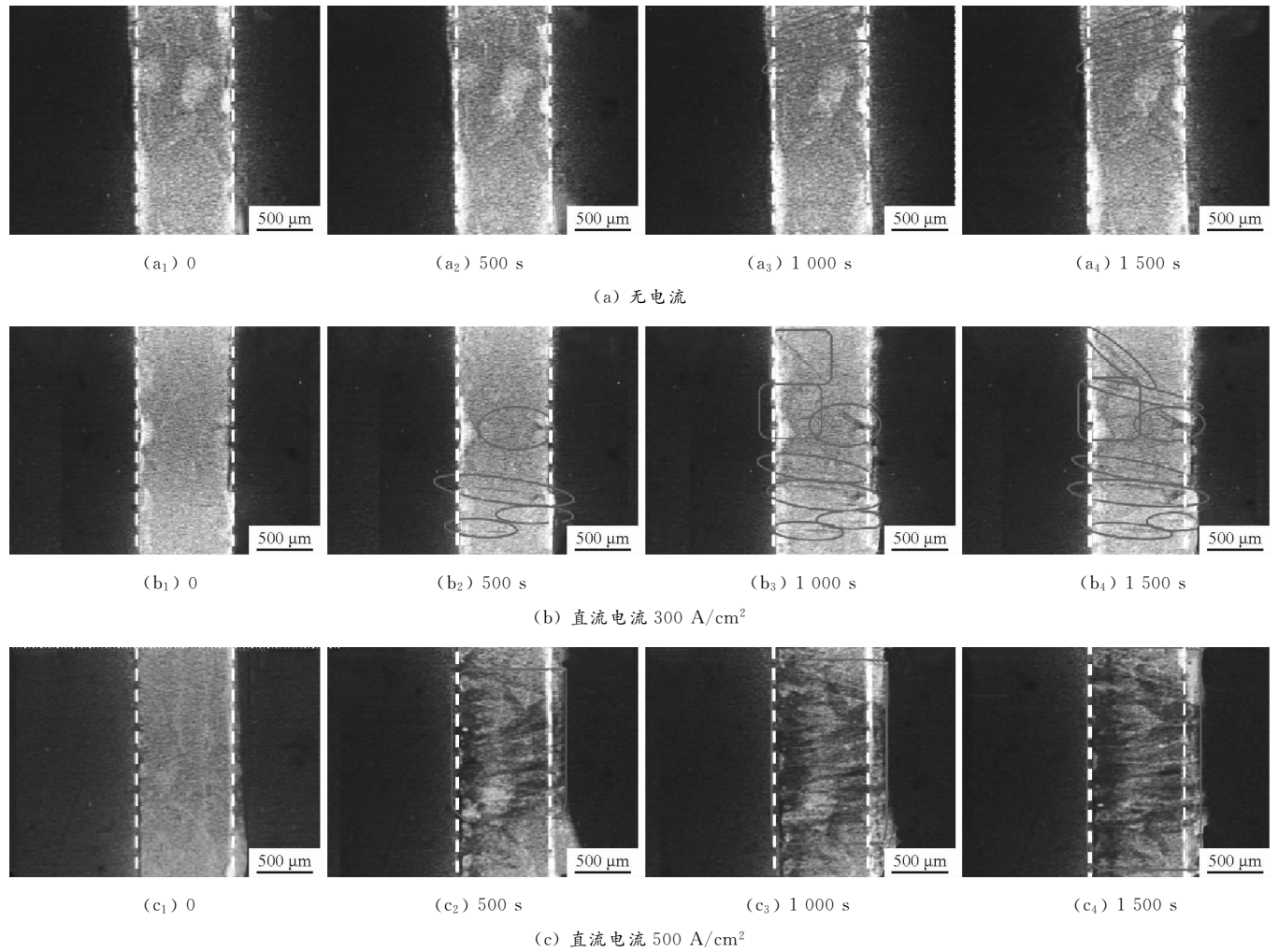


图 5 在无电流和施加直流电场下, $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 析出行为的全过程

Fig.5 The whole process of precipitation behavior of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  in the absence of current and direct current field

从图 5a<sub>4</sub>、图 5b<sub>4</sub>、图 5c<sub>4</sub> 可以发现,Cu/Sn 界面左侧阳极的白色虚线没有明显移动,Cu/Sn 界面右侧阴极的

白色虚线随着直流电流强度的增加而向右侧 Cu 基底的移动距离增加,进一步说明右侧阴极 Cu 基板大量溶

解,直流电场会促进阴极侧 Cu 的溶解,会促进细针状  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  沿阳极至阴极方向生长,并且随着直流电流强度的增加,促进效果更加明显。

图 6 为无电流和施加直流下,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相的析出结果。其中白色虚线为 Sn/Cu 界面的初始位置。从图 6 可以看出,在  $300\text{ A/cm}^2$  直流下, Cu/Sn/Cu 扩散偶中

$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的界面生长受到了沿阳极至阴极的促进作用,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的生长更倾向于呈细针状的界面生长。在  $500\text{ A/cm}^2$  直流电场情况下, Cu/Sn/Cu 扩散偶中  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的水平生长进一步受到了阳极至阴极的促进作用,强化效果比  $300\text{ A/cm}^2$  直流大幅加强,且可以观察到阴极位置处的界面明显向外侧移动,而阳极位置的 Sn/Cu 界

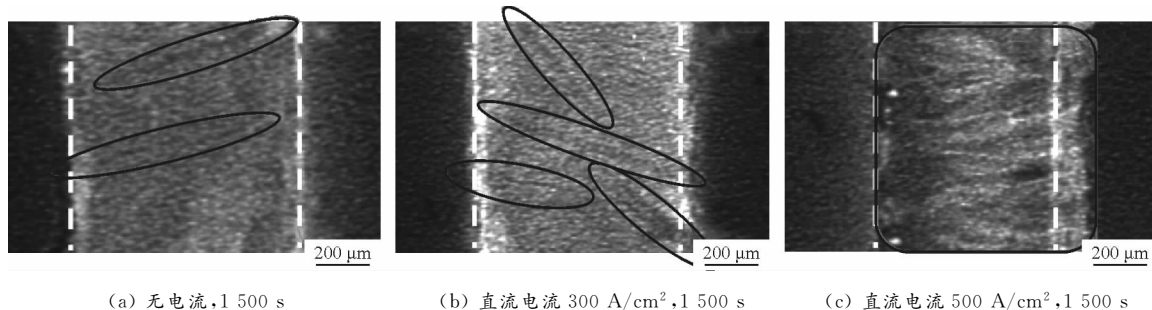


图 6 在无电流和施加直流电场下  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的析出结果

Fig.6  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  precipitation in the absence of current and direct current field

面几乎没有变化。

根据图 6 中白色虚线位置的迁移,可以发现无电流下,白色虚线几乎没有迁移,在  $300\text{ A/cm}^2$  直流下,能明显观察到白色虚线向右侧阴极侧的迁移,在  $500\text{ A/cm}^2$  直流下,白色虚线明显向阴极侧迁移的同时,阴极侧的表面呈现出锯齿状的形貌。对比图 6b 和图 6c 可知,随着直流电流密度从  $300\text{ A/cm}^2$  增加到  $500\text{ A/cm}^2$ ,阴极侧 Sn/Cu 界面的迁移距离不断地增加,同时阴极侧

Sn/Cu 界面表面锯齿化程度越来越严重,说明阴极侧 Cu 基板中 Cu 的迁移量越大。

为进一步突出直流电影响下, Cu/Sn/Cu 扩散偶中阴极侧与阳极侧的区别,图 7 为  $500\text{ A/cm}^2$  直流作用后试样的元素分布图。电子从右侧的 Cu 基底流向了左侧的 Cu 基体,形成了从左侧到右侧的电流方向。与右侧阴极 Cu 基底的高消耗相比,左侧阳极的 Cu 基底几乎没有消耗,而阳极侧  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  厚度远高于阴极。

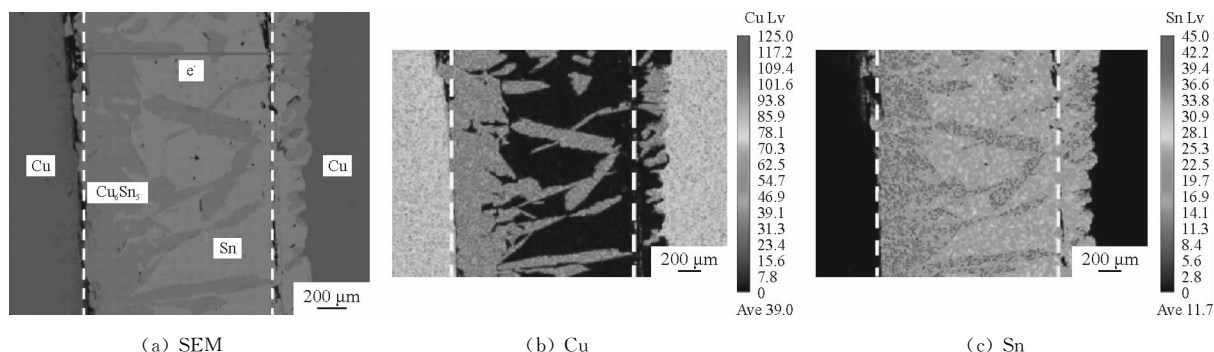


图 7 在  $500\text{ A/cm}^2$  电流密度的直流电场下,凝固至室温的 Cu/Sn/Cu 扩散偶的扫描电镜与电子探针图像

Fig.7 Scanning electron microscope and electron probe images of Cu/Sn/Cu diffusion couples solidified to room temperature in a DC field with a current density of  $500\text{ A/cm}^2$

### 3 讨 论

由于 Cu 在 Sn 中的溶解度较低,试验中 IMC 的增长是两侧 Cu 基体中的 Cu 迁移到液相 Sn 中并与 Sn 发生反应的结果。在图 7 中阴极 Cu 基体的消耗是由于 Cu 迁移到焊料中。在施加  $500\text{ A/cm}^2$  直流时,由于 Cu 在阴极被消耗并被驱动向阳极,IMC 的生长明显。而直流电场和双向脉冲电场对于  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的生长起到完全不同的作用,主要是由两个方面引起的,一是电流本身

的电流拥挤效应,二是由电流引起的焦耳热效应。其中电流拥挤效应对于直流电场作用 IMC 的定向迁移影响显著,会促进  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的横向生长,为实现全金属间化合物互连提供了可能,而电流引起的焦耳热效应对于双向脉冲电场作用 IMC 的形核生长的影响显著,会显著抑制  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的左右横向生长,使  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  呈板条状纵向生长,不利于形成较好的 IMC 互连。

电流本身的电流拥挤效应会使电子在大电流密度作用下,撞击金属原子,从而使金属原子与电子的动量互换,从而产生两个效果,即由动量传递引起的金属原

子电迁移和电流对于金属液的扰动效应。双向脉冲电场下,由于双向脉冲电场的频率为 500 Hz,电流方向快速改变,动量传递造成的金属原子电迁移方向也快速改变,从而最终不会形成定向的电迁移,同时大电流密度的双向脉冲电流会产生较强的磁场,电磁综合扰动较大,抑制了  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的定向生长。而对于直流电场来说,电流的方向始终没有发生改变,最终会对 Cu 原子产生从阳极至阴极的电迁移效应(见图 7),产生从阴极到阳极的 Cu 原子的定向移动,进一步加剧了阴极位置处的 Cu 原子的溶解,扩散偶中液相 Sn 中不含有 Cu 原子,那么  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的生成量就与 Cu 基板中 Cu 原子的溶解量成正比,较为完善地解释了双向脉冲电场对  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  界面生长的抑制作用和直流电场的促进作用。

电流引起的另一个效应就是电流的焦耳热效应。由于界面位置的电阻比较大,当对 Cu/Sn/Cu 扩散偶施加加大电流密度的双向脉冲电场时,Sn/Cu 界面位置会产生大量的焦耳热塞积,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  有较大的形核阻力,从而抑制了界面位置  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的析出,两侧 Cu 基板位置的 Cu/Sn 界面均无细针状的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  沿界面生长。

直流作用下,阳极的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  层变得比阴极的厚(见图 7)。可能是溶解在液态焊料中的 Cu 原子在电迁移下从阴极移动到阳极,导致阴极缺乏 Cu 原子,阳极积累 Cu 原子。阴极的离子膜不断溶解,而阳极的离子膜不断沉淀,进一步形成了沿阳极至阴极的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  界面生长现象。并且直流电场的电场密度增加,电迁移驱动力也随之增加,阳极侧和阴极侧  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的不对称生长现象也愈发明显。在阴极侧发现了多个  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  晶粒之间的通道,Cu 原子可以很容易通过这些通道进入液相中。在阳极侧,通道被离子传导物质阻断,这意味着 Cu 原子主要来自阴极。因此,阳极侧的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  晶粒根据 Ostwald 熟化机制继续粗化,较大的颗粒体积扩大,而较小的颗粒逐渐消失。

锯齿状的阴极 Cu 基底表明在界面反应过程中阴极发生了严重的 Cu 损耗,而阳极表面保持平坦,表明 Cu 消耗较低。这种现象可能的原因是,在电迁移驱动力的作用下,阴极 Cu 基体中的 Cu 被推向了阳极位置,而在施加直流电场的初期,阴极位置的 Cu 溶解,并在直流电的电迁移驱动力作用下,迁移到阳极,造成阴极的离子膜不断溶解,阳极的离子膜不断沉淀,从而形成了  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  阳极向阴极的生长趋势,并最终形成阳极至阴极近似全  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的形貌。

为了清楚地显示  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的生长行为,对每种情况下  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的长度进行了单独实时的统计。在凝固过程中,施加不同电场时的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  长度随时间的变化见图 8。时间  $t=0$  s 代表  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  第 1 次出现的时刻。在开

始的 200 s 内,所有试样的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  长度曲线急剧增加,然后曲线逐渐趋于平缓。其中,对比无电流下,对试样施加电场会起到促进  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  从阳极到阴极的界面生长作用,500 A/cm<sup>2</sup> 的强化效果优于 300 A/cm<sup>2</sup> 的。

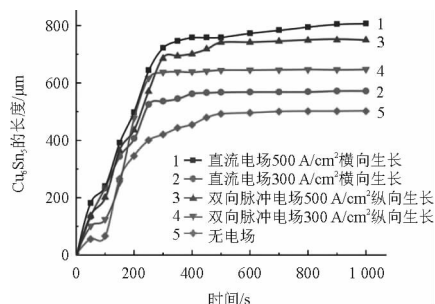


图 8 在不同电磁场的情况下,Cu/Sn/Cu 界面位置处  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  平均生长长度与时间的关系

Fig.8 The variation of the average growth length of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  with time at the Cu/Sn/Cu interface in different electromagnetic field

同时,对比图 6 和图 7,可以发现在直流电场下,随着电流密度的增加(从 300 到 500 A/cm<sup>2</sup>),阴极 Cu 基板 Sn/Cu 界面的迁移距离也越远,表明阴极基板的 Cu 溶解量越大,与之前随着直流电场电流密度的增大,直流电场对  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  方向性界面生长的促进作用越明显相一致,进一步验证了阴极侧 Cu 基板的 Cu 溶解量与  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  方向性界面生长量成正比的结论。

$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的平均生长速率曲线见图 9。可以看出,生长速率曲线在最初的 25 s 内几乎重叠。然后,施加电场后,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的生长速率显著提高,但由于施加的电场种类不同,施加的电流密度不同,3 种情况下 25~200 s 的阶段,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的平均生长速率提高幅度不同,其中以 500 A/cm<sup>2</sup> 直流电场提升幅度最大,300 A/cm<sup>2</sup> 直流电场提升效果也较为明显。

图 9 中虚线为两个阶段的分界线,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的平均生长速率的增长主要可分为两个阶段,在虚线左侧为波动阶段,虚线右侧为稳定阶段。波动阶段出现在界面反

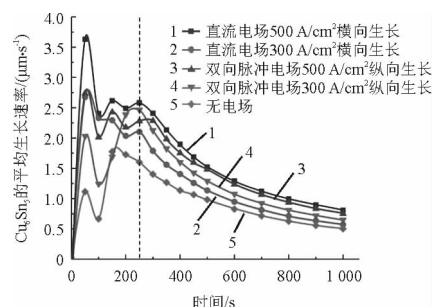


图 9 在不同电磁场的情况下,Cu/Sn/Cu 界面位置处  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  平均生长速率与时间的关系图

Fig.9 The variation of the average growth rate of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  with time at the Cu/Sn/Cu interface in different electromagnetic field

应的初始阶段,由于生长速率曲线统计的为平均生长速率,初始阶段不断有  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  析出,会对  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的平均生长速率产生一定的影响,使曲线呈波动状态。稳定阶段大概出现在界面反应开始的 250 s,这时  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的生长较为稳定,界面中无新的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  析出,平均生长速率逐渐下降并趋于稳定。

因此,直流电场对初始波动阶段的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的平均生长速率影响显著,并随着电流密度的增加,提升幅度越大。对后期稳定阶段的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的平均生长速率影响较小,且未改变其稳步下降的趋势。

## 4 结 论

(1)双向脉冲电场可以显著抑制 Cu/Sn/Cu 扩散偶中  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的界面生长,转而迫使  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  在 Sn 焊料中以板条状析出,同时两侧的 Cu 基板出现少量的 Cu 原子溶解现象。

(2)直流电场可以有效促使 Cu/Sn/Cu 扩散偶中的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  从阳极到阴极方向生长,随着电流密度增加,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的生长速率显著提高,同时阴极侧的 Cu 基板出现明显的 Cu 原子溶解现象。阴极侧 Sn/Cu 界面较初始位置迁移的距离,即 Cu 原子的溶解量,与直流电场的电流密度成正比,也与扩散偶中  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的析出量成正比。

(3)直流电场促进 Cu/Sn/Cu 扩散偶中  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  界面生长的平均长度,促进效果随着电流密度的增加而有所提高。同时,直流电场会显著提升波动阶段  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  界面生长的平均速率,小幅提升稳定阶段的平均速率,提升效果随着电流密度的增加而增加,但不改变曲线整体的趋势。

## 参 考 文 献

- [1] HSIAO H Y, LIU C M, LIN H W, et al. Unidirectional growth of microbumps on (111)-oriented and nanotwinned copper[J]. Science, 2012, 336(6 084): 1 007-1 010.
- [2] HUANG M L, ZHOU S M, CHEN L D. Electromigration-induced interfacial reactions in Cu/Sn/electroless ni-p solder interconnects [J]. Journal of Electronic Materials, 2012, 41(4): 730-740.
- [3] CHEN C, TONG H M, TU K N. Electromigration and thermomigration in Pb-free flip-chip solder joints[J]. Annual Review of Materials Research, 2010, 40: 531-555.
- [4] HUANG M L, YE S, ZHAO A N. Current-induced interfacial reactions in Ni/Sn-3Ag-0.5Cu/Au/Pd(P)/Ni-P flip chip interconnect [J]. Journal of Materials Research, 2011, 26(24): 3 009-3 019.
- [5] HU Y C, LIN Y H, KAO C R, et al. Electromigration failure in flip chip solder joints due to rapid dissolution of copper[J]. Journal of Materials Research, 2003, 18(11): 2 544-2 548.
- [6] LIN Y H, HU Y C, TSAI C M, et al. In situ observation of the void formation-and-propagation mechanism in solder joints under

current-stressing[J]. Acta Materialia, 2005, 53(7): 2 029-2 035.

- [7] YANG T L, AOKI T, MATSUMOTO K, et al. Full intermetallic joints for chip stacking by using thermal gradient bonding[J]. Acta Materialia, 2016, 113: 90-97.
- [8] WANG T M, XU J, XIAO T, et al. Evolution of dendrite morphology of a binary alloy under an applied electric current: An in situ observation[J]. Physical Review, 2010, E81(4): 42 601-42 607.
- [9] LIOTTI E, LUI A, VINCENT R, et al. A synchrotron X-ray radiography study of dendrite fragmentation induced by a pulsed electromagnetic field in an Al-15Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2014, 70: 228-239.
- [10] YANG F F, CHEN Z, CAO F, et al. Grain nucleation and growth behavior of a Sn-Pb alloy affected by direct current: An in situ investigation[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 10(33): 70-76.
- [11] XIAN J W, SALLEH MAAM, BELYAKOV S A, et al. Influence of Ni on the refinement and twinning of primary  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  in Sn-0.7Cu-0.05Ni[J]. Intermetallics, 2018, 102: 34-45.
- [12] ZENG G, CALLAGHAN MD, MCDONALD SD, et al. In situ studies revealing dendrite and eutectic growth during the solidification of Sn-0.7Cu-0.5Ag Pb-free solder alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797: 804-810.
- [13] SHUAI S, GUO E, PHILLION A B, et al. Fast synchrotron X-ray tomographic quantification of dendrite evolution during the solidification of MgSn alloys[J]. Acta Materialia, 2016, 118: 260-269.
- [14] WANG T, PENG Z, FEI C, et al. Growth behavior of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  in Sn-6.5 Cu solders under DC considering trace Al: In situ observation[J]. Intermetallics, 2015, 58: 84-90.
- [15] YU L, HU Q D, DING Z Y, et al. Effect of cooling rate on the 3D morphology of the proeutectic  $\text{Al}_3\text{Ni}$  intermetallic compound formed at the Al/Ni interface after solidification[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 69(10): 60-68.
- [16] 姚伟鑫,夏明许,曾龙,等.非晶  $\text{AlNiLa}$  初始晶化行为的结构起源探究[J].稀有金属, 2019, 43(9): 897-903.

(编辑:刘卫)

欢迎关注  
“特种铸造”  
微信公众号



- |        |         |        |
|--------|---------|--------|
| ● 微官网  | ● 行业动态  | ● 联系我们 |
| ● 微商城  | ● 铸造前沿  | ● 免费推广 |
| ● 本刊会议 | ● 经典案例  | ● 铸造职场 |
| ● 收录动态 | ● 铸造学堂  | ● 产品库  |
| ● 稿件系统 | ● 专利与发明 | ● 企业库  |