

ORCID: 0000-0002-4950-394X

А. Р. Гонда

Магістрант, навчально-науковий інститут інформаційних та освітніх технологій,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

ORCID: 0000-0002-4680-1466

В. В. Морозович

Аспірант кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
vladmorozua@gmail.com

ORCID: 0000-0001-8186-9354

Я. Д. Король

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
директор навчально-наукового центру фізико-хімічних досліджень,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
yaking@ukr.net

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. О. Ляшенко

Доктор фіз.-мат. наук, професор,
директор навчально-наукового інституту інформаційних та освітніх технологій,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
urico@ukr.net

УДК 621.762:669.715.29

DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-80-95

PACS 66.30.-h.; 81.05.bx.; 68.35.fx,

64.70.kd, 82.40.ck, 66.30.Ny

ФРАКТАЛЬНА БУДОВА ЕЛЕКТРООСАДЖЕНИХ У СТОХАСТИЧНИХ РЕЖИМАХ ПРОШАРКІВ МІДІ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ФАЗОУТВОРЕННЯ В РЕАКЦІЯХ З ОЛОВОМ*

Розглянуто особливості твердофазних реакцій міді з оловом в залежності від попередньої обробки мідної підкладки. Проведено порівняння впливу структури мідних прошарків, що отримані за різних режимів електроосадження – стаціонарного, реверсного імпульсного та стохастичного на результат твердофазних реакцій з оловом. Показано, що фрактальна розмірність інтерфейсу міді до та після твердофазної реакції залежить від режиму електроосадження та характеризує особливості шорсткості отриманих інтерфейсів. Встановлено, що за стохастичного режимів електроосадження отримана фрактальність інтерфейсу міді є досить значною та змінюється незначно після твердофазної реакції з оловом на відміну від застосування стаціонарного режиму електроосадження з високим оверпотенціалом.

Ключові слова: мідь/олово, електроосадження, твердофазні реакції, фрактальна розмірність, модель генератора Чуа, шорсткість інтерфейсу.

* Статтю написано згідно з прикладною держбюджетною темою “Синтез наноструктурованих сплавів за осцилюючих напружень та їх застосування в новій технології з’єднання мікроелектронних компонентів” (номер державної реєстрації 0117U000577).

1. Вступ

Частіше всього основою технологічних процесів в мікроелектроніці є утворення спайних контактів системи Cu-Sn. На межі контакту цих двох елементів в результаті низькотемпературних стосовно гомологічних температур твердофазних реакцій можливий ріст фаз Cu_3Sn та Cu_6Sn_5 , що супроводжується перерозподілом вакансій в дифузійній зоні та пороутворенням [1-9]. Процес пороутворення на плоских міжфазних межах спричинює процес руйнування зони контакту. Пошук шляхів уникнення пороутворення і збільшення міцності межі контакту стосовно здвигових навантажень є актуальною проблемою мікроелектроніки.

На процес фазоутворення в системі Cu-Sn впливає структурна будова мідного прошарку та його шорсткість [10]. Структурна будова мідного прошарку в першу чергу залежить від технології попередньої обробки мідних пластин. Мідні пластини технологічно можуть бути виготовлені шляхом виплавки та прокатування, електроосадження на мідні підкладки. Всі ці процеси приводять до особливостей утворення полікристалічної мікроструктури з різноманітним набором густин дефектів: вакансій та пор, меж зерен, потрійних міжзеренних стиків, дислокацій та їх асоціацій. Дифузійна взаємодія олова з такими дефектними мідними прошарками приводить до пороутворення, аномального росту та конкуренції фаз в процесі фазоутворення.

В роботах [11, 12] відпрацьовано технологію отримання прошарків електроосадженої в стаціонарному, імпульсному реверсному та стохастичному режимах міді на мідних підкладках. Описано застосування моделі генератора нелінійних коливань Чуа для побудови часового ряду стохастичних коливань напруги на електродах в околі двох стаціонарних значень. Для експерименту застосовано два значення напруги електроосадження, що розраховані з поляризаційної кривої для заданих умов електроосадження. В ході виконання роботи створено апаратно-програмний комплекс (АПК) для контролю процесу електролітичного осадження. Методами рентгенодифракційного аналізу та електронної растрової мікроскопії проведено аналіз впливу стаціонарного та стохастичного режимів електролітичного осадження на структуру отриманих прошарків міді на мідних підкладках. Аналіз дифрактограм показав, що в отриманих після стаціонарного електроосадження міді зразках розмір зерен менший, порівняно з вихідними зразками текстурованої прокатої міді. Встановлено, що в стаціонарних режимах електроосадження утворюються кристаліти з переважною орієнтацією площин (111) та присутністю кристалітів з орієнтацією (220) та (200), що розміщені паралельно поверхні зразка. За електроосадження в імпульсному реверсному режимі встановлено, що в цих зразках переважає орієнтація площин зерен (220). В стохастичних режимах електроосадження формується майже структурно ідеальний полікристалічний прошарок міді. В цих зразках наявний повний спектр орієнтацій площин кристалітів (111), (220) та (200) в однакових пропорціях, що є подібним до структури порошкової міді.

Засобами растрової електронної мікроскопії показано, що зеренні структури нанесених в випадках стаціонарного та стохастичного режимів електролітичного осадження прошарків міді суттєво відрізняються за своєю морфологічною будовою [11, 12]. У випадку застосування стохастичної напруги осаджений прошарок міді складається з округлих монодисперсних зерен. За постійної напруги електроосадження формуються як зерна ламелярної структури, так і зерна неправильної форми значно більшого розміру, ніж у випадку застосування стохастичних режимів зміни напруги. Крім того в [12] було відмічено, що тип структури електроосаджених прошарків міді впливає на результат росту проміжних фаз в ході твердофазних реакцій в системі Cu Sn.

Цей ефект досліджувався в роботі [10], де було проведено аналіз впливу структури електроосадженої міді на мідних підкладках за різних режимів струму на результат

твердофазних реакцій з оловом. Мідні покриття, що отримані за різними режимами електроосадження, досліджувалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа та рентгеноструктурного аналізу. Потім, отримані електроосажені зразки занурювали на короткий час у розплавлене олово, а після цього отримані зразки продовжували відпалювати в твердому стані протягом сотень годин. В результаті встановлено еволюцію товщини фаз, форми інтерфейсів, кількості та розподілу пор і проведено порівняння їх характеристик в залежності від способу електроосадження міді (розділ 3).

Перевірено гіпотезу про вплив попередньої обробки прокатаних мідних пластинок шляхом застосування різноманітних режимів електроосадження на них міді на дефектність контактної зони після твердофазних реакцій мідь олово. Особливістю проведеного дослідження є використання не лише режимів осаження з постійним або періодичним струмом, але й також реалізація швидкого та повільного стохастичних режимів на основі моделі генератора Чуа, що реалізовані за допомогою розробленого апаратно-програмного комплексу. В результаті, зокрема, підтверджено закономірність: чим більша густина струму електроосадження, тим більша дефектність покриття і тим більша пористість фази Cu_3Sn , яка виникає під час твердофазної реакції між міддю та оловом. Кількість пор на одиницю довжини інтерфейсу приблизно пропорційна напрузі в процесі осаження міді на мідь, а процент пор, які захоплюються рухомих інтерфейсом обернено пропорційно залежить від дефектності. Розподіл за відстанями між порами не відповідає Пуассонівському і добре апроксимується логнормальним розподілом, що вказує на корельованість пороутворення в різних місцях. Також визначено розподіл пор за відстанями від інтерфейсу, а саме, в процесі фазоутворення встановлюється аномальне скупчення пор на самому інтерфейсі, або на невеликій відстані від нього. В роботі [10] вказано, що механічна міцність контакту визначається не лише товщиною фазових прошарків, але і шорсткістю та геометрією інтерфейсу. Цілком можливо, що аномальна шорсткість, отримана за допомогою стохастичних режимів, може суттєво вплинути на міцність відносно направлених навантажень.

Метою даної роботи є дослідження фрактальної розмірності шорстких поверхонь прошарків міді, що отримані в результаті дії різного типу, в тому числі стохастичного, режимів електроосадження міді на мідні пластинки. В ході роботи проведено аналіз зміни фрактальної будови електроосаджених прошарків міді після твердофазної реакції міді з оловом. Застосовані процедури та режими осаження міді описані в розділі 2. Мідні покриття, що отримані за різними режимами електроосадження, досліджувалися за допомогою растрового електронного мікроскопа та рентгеноструктурного аналізу. Потім отримані електроосажені зразки міді занурювали на короткий час у розплавлене олово та піддавалися довготерміновому твердофазному відпалу. В результаті встановлено особливості фрактальної будови інтерфейсу мідних прошарків до та після твердофазної реакції в залежності від режиму електроосадження міді.

2. Опис експерименту

В ході експерименту проводилось електроосадження міді на мідні пластинки з розмірами 10x10 мм. Для електролітичного осаження нами був використаний електроліт складу 0,36М $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 1,22М H_2SO_4 . Електролітичне осаження міді проводилось за декількома часовими законами прикладання напруги до електродів електрохімічної комірки.

Для управління процесом стаціонарного або стохастичного пульсуючого режимів електроосадження використано апаратно-програмний комплекс, що функціонально забезпечує режим потенціостатичного управління процесом із застосуванням двохелектродної схеми [11, 12]. Для цього в апаратно-програмний комплекс

передавалися розраховані часові залежності напруги і вимірювалися відповідні значення сили струму в процесі електролітичного осадження міді.

При цьому, стохастичні режими електроосадження реалізовувалися шляхом прикладення напруги, розрахованої на основі моделі хаотичних коливань Чуа [13-17]. У генераторі Чуа в залежності від початкових умов та значень управляючих параметрів реалізуються коливання напруги біля двох стаціонарних положень з випадковими переходами між ними. Схема Чуа [13-17] є найпростішою автономною схемою (див. Рис. 1 б) хаотичного атрактора та містить три енергонакопичувальні елементи C_1 , C_2 і L та один нелінійний елемент G з кусково-лінійною вольт-амперною характеристикою та з від'ємним опором. Часові залежності трьох незалежних змінних x , y , z розраховуються в моделі Чуа як розв'язок системи звичайних диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \alpha(y - h(x)), \\ \frac{dy}{dt} &= x - y + z, \\ \frac{dz}{dt} &= -\beta y,\end{aligned}\tag{1}$$

де α і β – параметри, що залежать від C_1 , C_2 і L ;

$$h(x) = \begin{cases} \frac{2x+3}{7}, & x > 1; \\ \frac{-x}{7}, & |x| < 1; \\ \frac{2x-3}{7}, & x < -1; \end{cases} \quad \text{- кусково-лінійна вольт-амперна характеристика нелінійного}$$

елемента G .

В наших експериментах розрахунок часової залежності $x(t)$ здійснювався спочатку чисельними методами, як розв'язок системи рівнянь (1). Тобто, спочатку були отримані набори значень випадкової функції в послідовні моменти часу. Отримані значення випадкової функції $x(t)$ перенормовувалися в значення електродного потенціалу в двох різних масштабах часу та передавалися в розроблений АПК для управління процесом електроосадження.

На основі аналізу поляризаційної кривої застосованого процесу електролітичного осадження міді, що побудована та описана в [10], було визначено інтервали напруг, які відповідають активованому та дифузійному режиму електроосадження. Електроосадження міді на поліровані пластинки міді проводилися відносно двох стаціонарних точок (вище та нижче перегину) на поляризаційній кривій. Стохастичні режими електроосадження реалізовувалися з застосуванням розробленого генератора нелінійних коливань Чуа, коли коливання напруги електроосадження здійснювалися в околах цих стаціонарних точок. На Рис. 1(а-е) приведено фрагменти часових залежностей напруги та струму електроосадження для реалізованих нестационарних режимів.

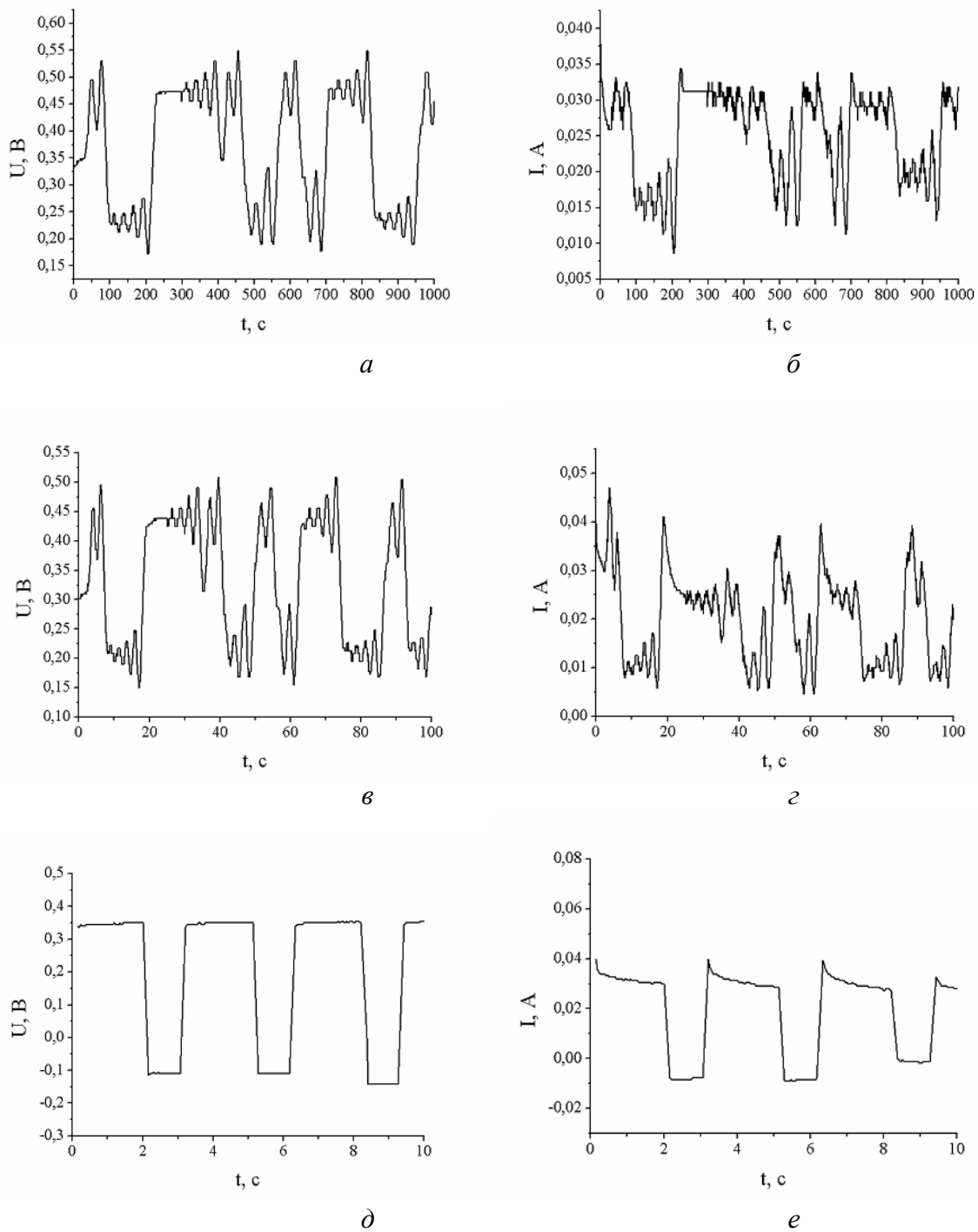


Рис. 1. Фрагменти часових залежностей напруги та струму в випадку повільного стохастичного (а, б), швидкого стохастичного (в, г) та імпульсного реверсного режимів електроосадження

Fig. 1. Fragments of voltage and current time dependencies in the case of: a, b - slow stochastic; c, d - fast stochastic; e, f - pulsed reverse modes of electrodeposition.

В Таблиці 1 приведено використані параметри режимів електроосадження.

Параметри електролітичного осадження

Table 1

The parameters of electrolytic deposition

№	Режим осадження	Напруга U, В	Густина струму j, А/см ²	Час осадження, хв
Зразок 1	Стаціонарний №1	0,24 В	0,0113	110
Зразок 2	Стаціонарний №2	0,499 В	0,0431	47
Зразок 3	Повільний стохастичний ($t=1c$) ($x_0 = 0,2$, $\alpha = 7$, $\beta = 10$ в моделі Чуа [16,17])	$U_{min}=0,17$ В, $U_{max}=0,56$ В, $U_{st}=0,49$ В, $U_{st}=0,24$ В	$j_{min}=0,0138$, $j_{max}=0,031$	55
Зразок 4	Швидкий стохастичний ($t=20$ мс) ($x_0 = 0,2$, $\alpha = 7$, $\beta = 10$ в моделі Чуа [16,17])	$U_{min}=0,18$ В, $U_{max}=0,56$ В, $U_{st}=0,49$ В, $U_{st}=0,25$ В	$j_{min}=0,010$ $j_{max}=0,042$	58
Зразок 5	Імпульсний реверсний (коефіцієнт заповнення $D = 0,66$, $\tau = 3c$)	-0,119 В +0,367 В	-0,0171 +0,0338	120

Два застосовані стохастичні режими (повільний та швидкий) відрізнялися лише використаною шкалою часу, в розглянутому випадку в 500 разів. Повільний стохастичний режим відповідав такій зміні напруги на електродах з часом, коли поляризація електродів електрохімічної комірки відбувалася швидше зміни напруги в часі. В цьому випадку функціональна залежність напруги і сили струму відповідала розрахованій експериментально за стаціонарних умов поляризаційній кривій. І, навпаки, в режимі швидкого стохастичного режиму процес нестационарного електроосадження відбувався без такого підлаштування сили струму під миттєві значення напруги [10].

3. Результати та обговорення

3.1. Аналіз СЕМ-зображень електроосаджених прошарків міді

Для вивчення структурного стану електроосаджених прошарків міді, що отримані за різних режимів осадження, були застосовані методи рентгенівської дифрактометрії. Методи аналізу дефектності таких прошарків описані в роботі [13]. Інтегральний аналіз дефектності методами рентгенівської дифрактометрії [10] отриманих зразків показав, що у випадку електроосадження за постійного струму, незалежно від потенціалу катоду, текстура (110) осаду стає гострішою. В стохастичних режимах електроосадження формується близький до полікристалічного вид текстури осадженого прошарку з незначною тенденцією до текстурування вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$. За імпульсного реверсного режиму електролітичний осад має яскраво виражену аксіальну текстуру вздовж кристалографічного напрямку $\langle 110 \rangle$ перпендикулярно поверхні зразка. Осад,

отриманий в реверсному імпульсному режимі, має більш досконалу структуру. За постійного струму електроосадження формуються кристали з дефектною структурою.

Проведений аналіз СЕМ-зображень електроосаджених прошарків міді показав, що отримані в різних режимах електроосадження прошарки міді мають різну морфологічну структуру. Особливості морфологічної структури електроосаджених прошарків міді суттєво впливають на будову прошарків проміжних фаз, які дифузійно вирости після твердофазної реакції з оловом. Особливо суттєво такий вплив проявився в будові міжфазних меж, які мають непланарний та неоднорідний вигляд. В [10] експериментально досліджено особливості шорсткості отриманих таким чином інтерфейсів.

Визначимо фрактальні розмірності непланарних інтерфейсів з аналізу електронно-мікроскопічних зображень електроосаджених прошарків міді та відповідних прошарків проміжних фаз системи Cu-Sn. Для проведення твердофазної реакції з оловом було використано плоскі зразки міді, що отримані за різних режимів електроосадження міді на мідні пластинки. Зразки було зафіксовано в компауді, що після затвердіння дозволяє проводити полірування алмазними та корундовими пастами і досліджувати зразки на скануючому електронному мікроскопі (СЕМ). Також, перед визначенням лінії інтерфейсу міді отримані на СЕМ зображення було попередньо оброблено методами Гаусового та нерізкого розмиття за процедурами, що описані в [10].

З мікрофотографій поверхонь (див. Рис.2) видно, що отримані в процесі електролітичного осадження в стохастичних режимах (Зразок 3, 4) та у стаціонарному режимі, за напруги 0.49 В (Зразок 2), поверхні міді мають глобулярну структуру та відрізняються значною неоднорідністю розміщення глобул. Поверхні зразків, що отримані в процесі осадження в першому стаціонарному (Зразок 1) та реверсному імпульсному (Зразок 5) режимах, найбільш рівномірно заповнені зернами осаду міді (Рис. 1 а, д). Слід відмітити, що розміщення глобул осаду отриманих в стохастичних режимах є більш періодичним та просторово однорідним, ніж в Зразку 2.

Аналіз мікрофотографій поверхонь торцевого перерізу електроосаджених прошарків міді показав, що Зразки 1 та 5 мають найменшу шорсткість (див. Рис. 3). Зразки, що отримані в обох стохастичних режимах та за великої густини струму відрізняються значною шорсткістю межі осадованого прошарку міді. Зокрема, порівнявши зразки отримані в стохастичних режимах (Зразок 3 та 4) та зразок отриманий за високої густини струму (Зразок 2) видно, що лінія інтерфейсу в Зразку 2 більш неоднорідна, а зерна осаду мають більший розподіл за розмірами. Інтерфейси електроосадженої міді в Зразках 3 та 4 відрізняються між собою розмірами мідних глобул.

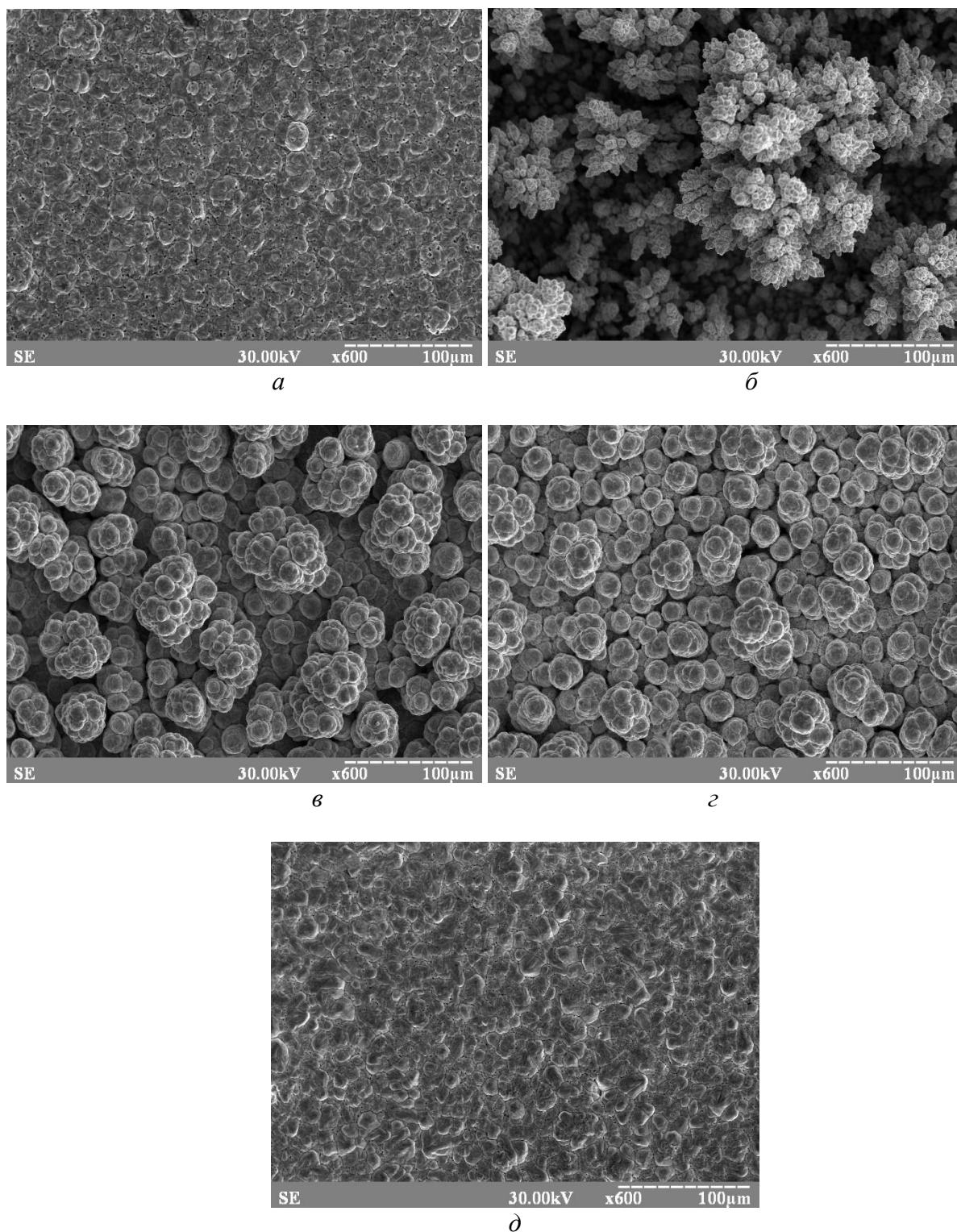


Рис 2. Мікрофотографії поверхні електроосаджених прошарків міді зразків: а) 1, б) 2, в) 3, г) 4, д) 5.

Fig. 2. Micrographs of the surface of the electrodepositing layer in secondary electrons of samples: a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5.