

13 735-738

N₂ 在 Pd 中的中温扩散及其对物性的影响*

杜黎光 盛玫 罗乐

(中国科学院上海冶金研究所 - 戴姆勒克萊斯勒联合电子封装实验室, 上海 200050)

摘要 用四引线原位电阻法研究了 Pd 线 (直径 25 μm) 在 300 °C 左右流动 N₂ 气氛中退火时 N₂ 在 Pd 丝中的扩散, 扩散过程符合一维无限长圆柱的体扩散模型, 结果不同于传统认为的 Pd 在 1400 °C 以下不吸 N₂ 的结论, 拉伸实验证明 N₂ 的渗入改善了 Pd 丝的力学性能。

关键词 N₂, Pd 丝, 扩散, 物理性能

中图分类号 TG146.3

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)07-0735-04

44 13

TG425

TG146.36

MIDDLE TEMPERATURE DIFFUSION OF N₂ IN Pd WIRE AND ITS INFLUENCE ON PHYSICAL PROPERTIES

DU Liguang, SHENG Mei, LUO Le

SIM Daimler Chrysler Lab., Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050

Correspondent: DU Liguang, Tel: (021)62511070-8510, Fax: (021)62131233,

E-mail: duliguang@hotmail.com

Manuscript received 1999-12-28, in revised form 2000-03-27

ABSTRACT The diffusion of N₂ in Pd wire when annealed at 300 °C in flowing N₂ was studied by four-point *in situ* resistivity measurement and the diffusion process can be fitted well by bulk-diffusion model with infinite-long cylinder geometry. The result was disagreed with the traditional accepted conclusion: Nitrogen is insoluble in the Pd up to 1400 °C. The tensile test of the Pd wire showed that the absorbed N₂ can improve the mechanical properties of the Pd wire.

KEY WORDS N₂, Pd wire, diffusion, physical property

随着电子器件在各种恶劣环境 (高温, 高湿, 强机械振动和腐蚀性气氛等) 中的广泛应用, 对器件的组装提出了新的要求, 如在丝焊 (wire bonding) 中传统采用的 Au 丝在高温下强度明显下降而导致可靠性变差。Pd 丝由于其本身优良的高温稳定性被认为是 Au 丝有希望的高温替代者^[1], 而 Pd 丝与环境气氛的相互作用是影响 Pd 丝高温机械性能和电性能的主要因素之一。

Pd 在高温下与气体相互作用的研究主要集中在 Pd-H₂ 系统^[2], 有关 Pd-N₂、Pd-O₂ 系统的报道很少, 且多集中在高温区 (>1000 °C) 和块体材料中^[3,4]。Pd 丝由于其特殊的加工工艺与 Pd 的块体材料及薄膜材料的微结构有很大差别, 而且, 由于目前高温电子器件的工作温度多在数百摄氏度范围, 因此有必要进一步研究 Pd 丝在中温 (300 °C 左右) 下与气体的相互作用。

本文采用四引线高温原位电阻测量并辅以力学实验研究了 Pd 丝在 300 °C 左右的电学、力学性能与 N₂ 气

氛的关系。用体扩散模型研究了电阻和时间的关系, 给出了中温区氮在 Pd 中的表现扩散系数及其扩散激活能。

1 实验方法

采用 Heraus 公司制造的直径为 25 μm 的 Pd 丝样品, 研究其中温 (300 °C 左右) 退火时强度变化、电阻变化与气氛的关系。

采用四引线法测 Pd 丝电阻, 测试样品形状如图 1。将两块沉积了 Pd 膜的 Si 片的背面用导电银浆粘帖于 DIL 陶瓷基片上, Pd 丝用 Stitch bond 的方式钎焊在两块 Pd/Si 膜之间, 焊点之间的 Pd 丝为待测电阻 R, 在焊点外的 Pd 丝连接两电压的测试端, 另外再在两块 Pd/Si 膜上各钎焊一根 Pd 丝连接电流。将待测样品放入退火炉中石英管内退火, 石英管可通过两端的调节阀在流动保护气体 (如 N₂、Ar) 和空气之间作切换, 用计算机控制高精度 Keithley 2001 型数字电表测量和记录电阻随时间的变化。

分别用 Zeiss 公司制造的 Axiotech 型光学显微镜观测了 Pd 丝的原始样品、在空气及 N₂ 中 300 °C 退火 24 h

* 收到初稿日期: 1999-12-28, 收到修改稿日期: 2000-03-27

作者简介: 杜黎光, 男, 1972 年生, 博士生

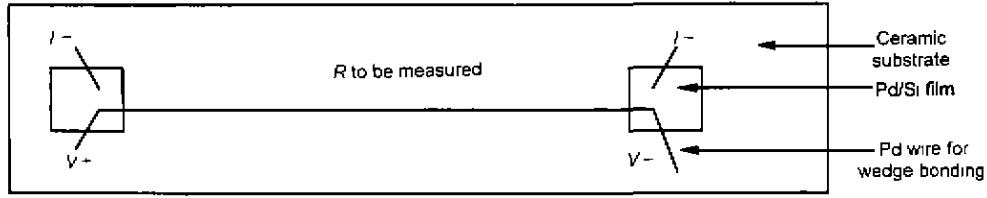


图1 四引线法测 Pd 丝电阻原理图

Fig.1 Schematic diagram of resistivity measurement of Pd wire using four-point in situ method

样品的金相结构, 研究其微结构的变化.

将 Pd 丝置于炉中于 300 ℃ 退火, 一组在空气中, 一组通流动气体 N₂ (纯度 >99.999%), 经长时间退火后取出, 用 CT-1 型纤维拉伸试验机测其拉伸曲线 (标距为 1 cm, 应变速率为 1 mm/min).

2 实验结果与分析

2.1 电阻测量

Pd 丝在 350 ℃ 退火时, 原位电阻与气氛的关系如图 2. 样品先在空气中退火 288 min 左右, 电阻基本无变化, 金相观测显示 Pd 丝内部的晶粒粗化、缺陷减少. 往石英管中通入流动气体 N₂ 后, 电阻立即上升, 开始较快而后变慢趋于饱和. 再切断 N₂ 让空气流入, 电阻又立即下降, 一段时间后恢复到初值左右. 电阻对气氛的改变很灵敏, 此过程可反复进行. 在 250 和 300 ℃ 重复此实验也观察到类似现象. 很明显, 流动气体 N₂ 与 Pd 丝在高温下发生了某种作用而导致了 Pd 丝电阻的变化, 且这种变化在 250—350 ℃ 温区基本是可逆的.

假设 N 在 Pd 丝中的扩散导致了 Pd 丝电阻的变化, 并假定电阻的变化正比于扩散入 Pd 丝的 N 的含量 (此假设在 Pd 丝中 N 含量不高, N 的相互影响可忽略时成立), 若不考虑 Pd 丝内部微结构的影响, 并假设 N 在 Pd 丝中的扩散满足体扩散方程, 则可以对实验曲线中通 N₂ 后的电阻上升段用一维无限长圆柱体的体扩散方程来进

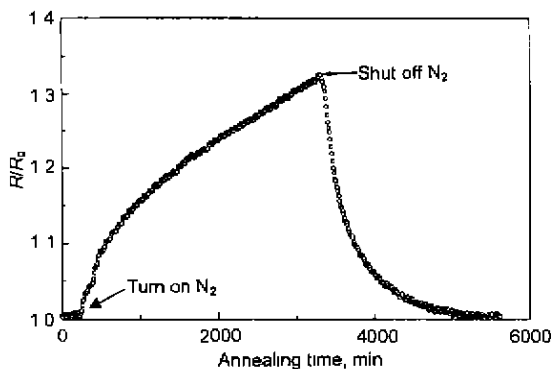


图2 Pd 丝在 350 ℃ 退火时电阻随气氛变化的情况

Fig.2 Relation between resistivity of Pd wire and ambient atmosphere when annealed at 350 ℃

行拟合.

圆柱体的半径 $r_0=12.5 \mu\text{m}$, 对于无限长柱体, 扩散流只沿 r 方向扩散, 浓度 c (原子分数, %) 为 r 和时间 t 的函数. 扩散方程为

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right) \quad (1)$$

边界条件

$$c(r, 0) = c_1 \quad 0 < r < r_0$$

$$c(r_0, t) = c_2 \quad t > 0$$

其中, D 为 N 在 Pd 丝中的表现扩散系数, c_1 为 Pd 丝内部的初始 N 浓度 (恒定), c_2 为通 N₂ 时 Pd 丝表面的 N 浓度. 式 (1) 之解为^[5]

$$\frac{c - c_2}{c_1 - c_2} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\lambda_n} \exp\left(-\frac{\lambda_n^2 D t}{r_0^2}\right) \frac{J_0(r \lambda_n / r_0)}{J_1(\lambda_n)} \quad (2)$$

式中, J_0 和 J_1 分别为零级和一级 Bessel 函数, λ_n 为零级 Bessel 函数的根.

时间 t 时, 高为 H 的圆柱棒中 N 原子总量为

$$Q(t) = \int_0^{r_0} 2\pi r H c(r, t) dr \quad (3)$$

将式 (2) 代入式 (3), 利用关系式

$$\int_0^x x^{n+1} J_n(x) dx = x^{n+1} J_{n+1}(x)$$

可得^[6]

$$\frac{Q(t) - Q_f}{Q_1 - Q_f} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} \exp\left(-\lambda_n^2 D t / r_0^2\right) \quad (4)$$

式中, $Q(t)$ 为 t 时刻扩散入 Pd 丝的 N 含量, Q_1 为 Pd 丝的初始 N 含量, Q_f 为 Pd 丝内最后的 N 含量 (并非 $t = \infty$ 时的平衡含量). 令 $\Delta Q = Q_f - Q_1$, 式 (4) 可变成

$$Q(t) = Q_f - \Delta Q \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} \exp\left(-\lambda_n^2 D t / r_0^2\right) \quad (5)$$

当 Dt 足够大时, 取式 (5) 第一项就足够精确。
 $\lambda_1^2=5.784$, 式 (5) 可简化为

$$Q(t) = Q_f - 0.692\Delta Q \exp(-5.784Dt/r_0^2) \quad (6)$$

因为 Pd 丝中电阻的变化正比于 N 含量的变化, 因而式 (6) 可变为

$$R(t) = R_f - 0.692\Delta R \exp(-5.784Dt/r_0^2) \quad (7)$$

或

$$R(t)/R_0 = R_f/R_0 - 0.692\Delta R/R_0 \cdot \exp(-5.784Dt/r_0^2) \quad (8)$$

式中, $r_0=12.5 \mu\text{m}$; $R(t)/R_0$ 为电阻的相对变化, 是本工作所测得的结果, 所以, 可用形如 $R(t)/R_0 = A - B \exp(-5.784Dt/r_0^2)$ 的方程来拟合电阻变化曲线而求得 D (其中 A 和 B 为拟合参数)。图 3b 为拟合结果 (其中, 实线为理论拟合曲线, 圆圈为测试值), 从图可以看到两者符合得相当好, 拟合得到的表观扩散系数 D 值 (单位是

$10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$) 分别为 2.039(250 °C), 3.725(300 °C) 和 6.040(350 °C)。表观扩散系数和温度的关系在通常情况下应满足下式 (Arrhenius 方程)

$$D = D_0 \exp(-E/kT)$$

$$\ln D = \ln D_0 + (-E/k)(1/T)$$

则作 $\ln D-(1/T)$ 关系图应得一直线。从图 3 可见, 拟合得到的 D 值的 $\ln D-(1/T)$ 曲线很好地满足了线性关系。拟合得到的 $\ln D_0=-24.75$, $E/k=3542.5 \text{ K}$, 可求得该过程的激活能 $E=0.31 \text{ eV}$ (相当于一般气体在金属中的扩散激活能 [7])。实验结果和理论符合较好, 可以认为 N 通过体扩散方式扩散入 Pd 丝引起 Pd 丝电阻变化的假设是合理的, 且这一假设将会从以下的力学性能的变化得以辅证。这一结果和已有文献的报道不相同。早期研究的结论是, N₂ 在 1400 °C 以下不溶解于 Pd [3]。本文作者认为, 可能是以下原因造成结果的不同: (1) 有关 Pd-N 系统的工作较少且集中于高温区 (>1000 °C), 而文献工作完成于早期 (本世纪初), 当时缺乏足够的测量手段及精度; (2) Pd 丝由于其拉制成型特殊工艺, 微结构不同于 Pd 的块体材料, 由于母体中织构等缺陷的增多可能会导致气体在其中扩散性能的变化; (3) 本工作采用电阻法测定 N 扩散入 Pd 丝的量的变化, 虽不能直接确定扩散入 Pd 丝的 N 的绝对含量的变化, 但测相对变化的精度要高于称重法, 因而能测出极少量杂质的变化情况。

图 2 结果还表明, Pd 丝中渗入的 N 并未和 Pd 形成稳定的化合物, 因为切断 N₂ 后电阻下降说明 N 仍可从 Pd 丝内部向外扩散。同时氧亦未和 Pd 生成表面化合物阻挡 N 的扩散, 因而 Pd 丝吸 N 和脱 N 的过程是基本可逆的, 切断 N₂ 后电阻下降的速率要高于通 N₂ 时电阻上升的速率, 则表明 Pd 丝脱 N 的速度要快于吸 N 的速度, 这与一般金属吸放气体的情形相仿 [7]。此外, 空气中含有 80% 左右的 N₂, 但 Pd 丝在空气中退火时电阻基本不变, 表明在空气中退火时 N 并未明显渗入 Pd 丝中, 这一现象有待进一步研究。

将 Pd 丝在 400 °C 退火并在空气和 N₂ 之间作切换, 所得电阻变化曲线形状不同于其它几个温度点。如图 4, 在空气中退火电阻基本不变, 通 N₂ 后电阻迅速上升并很快饱和, 关闭 N₂ 通入空气后电阻又迅速下降到初值左右保持不变, 此过程也可反复进行。但当在空气中将退火温度降至 300 °C 再通入 N₂ 时电阻无变化。考虑到如文献 [4] 所指出的, 在 350—790 °C 之间将会有 Pd 的氧化物生成, 则这时 N₂ 气氛下电阻不变可能是由于 Pd 丝在 400 °C 退火时生成了 Pd 的氧化物从而阻碍了 N 渗入 Pd 的晶格中。可见电阻的改变应是渗入 Pd 晶格的 N 引起, 而表面吸附的 N 不会引起电阻的明显改变。

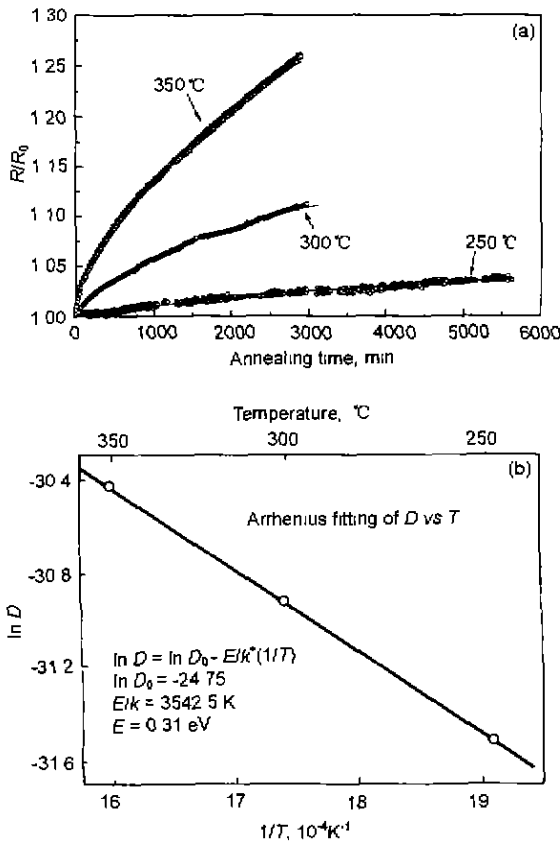


图 3 Pd 丝在 250—350 °C 流动 N₂ 气氛下退火时原位电阻与时间的关系

Fig.3 (a) Relation between resistivity and time of Pd wire when annealed in flowing N₂ at 250—350 °C
(b) Arrhenius relation fitting curve of apparent D derived vs temperature T (the solid line is fitting curve)

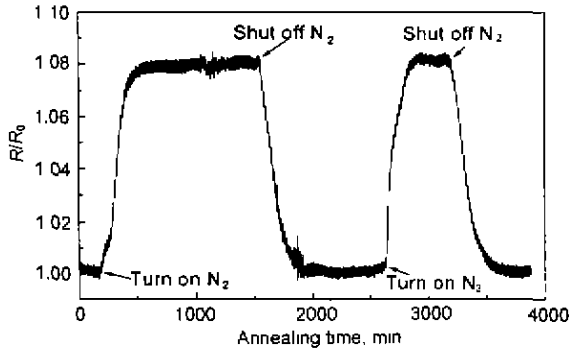


图4 Pd 丝在 400 °C 退火时电阻随气氛变化的情况

Fig.4 Relation between resistivity of Pd wire and ambient atmosphere when annealed at 400 °C

2.2 拉伸实验

图5为拉伸实验的结果,可看到在空气中长时间退火后, Pd 丝的延性和屈服强度都有所下降;而在 N_2 中退火的样品其强度反而比未退火样品高,其延性也比空气中退火的样品好.联系电阻测试的结果可作如下解释:强烈

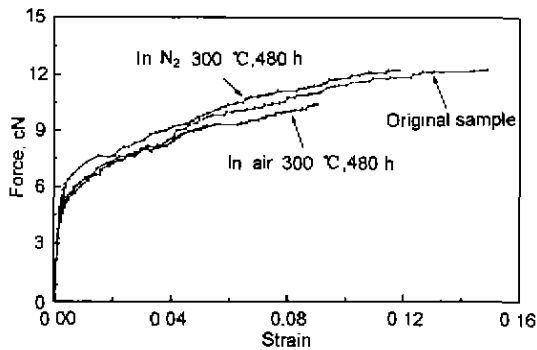


图5 原始 Pd 丝和在 300 °C 空气和流动 N_2 中退火 480 h 后的样品拉伸实验结果

Fig.5 Stress-strain curves of Pd wires of as-drawn, annealed at 300 °C for 480 h in air and N_2 respectively

预变形的 Pd 丝在空气中 300 °C 长时间退火发生回复和再结晶等过程.晶粒变粗导致强度和延性变差;而在 N_2 中退火时, N 确实扩散进入 Pd 的晶格内起到了强化作用(仅仅是表面吸附的 N 不可能显著改善 Pd 丝的力学性能),而在 Pd 丝的晶界区域聚集的 N 原子阻碍了晶粒的长大避免了延性的下降.可见扩散进入 Pd 丝中的 N 改善了 Pd 丝的机械性能.

3 结论

Pd 丝在 300 °C 左右流动 N_2 气氛下退火时, N 原子可扩散至 Pd 基体中,从而改善 Pd 丝的力学性能.用原位电阻方法模拟 N 在 Pd 中的渗入可导出: N 在 Pd 丝中的扩散在 250—350 °C 区间满足 Arrhenius 关系,符合一维无限长圆柱的体扩散模型.表观扩散激活能为 0.31 eV;在纯 N_2 和空气互相切换时, Pd 丝中 N 的渗入和脱出基本可逆,而 Pd 丝在 400 °C 空气中处理后可能有表面氧化物生成.

参考文献

- [1] Freytag J, Wennemuth I. In: Zhang M, Tu K N eds., *Proc 5th Int Conf on Solid-State and Integrated Circuit Technology*. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1998: 219
- [2] Lewis F A. *The Palladium/Hydrogen System*. New York: Academic Press, 1967: 87
- [3] Krumbhaar S A. *Ber Deutsch Chem Ges*, 1910; 43: 894
- [4] Kirk-Othmer. *Encycl Chem Technol*, 1968; 15: 832
- [5] Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. 2nd ed., Oxford: Clarendon, 1975: 73
- [6] Carslaw H S, Joeger J C. *Conduction of Heat in Solid*. Oxford: Clarendon, 1947: 173
- [7] Feng D, Qiu D R. *Metal Physics*. Vol. I, 2nd ed., Beijing: Science Press, 1987: 559
(冯端,丘第荣.金属物理(第1卷),第2版,北京:科学出版社,1987:559)