

元素掺杂对 Bi 电迁移影响的第一原理计算

庞学永, 刘志权, 王绍青, 尚建库

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 应用第一原理方法研究通过元素掺杂来抑制 SnBi 无铅焊料中 Bi 的电迁移问题。在 SnBi 体系中掺杂 Zn 和 Sb 元素, 通过用近弹性带方法计算掺杂体系中 Bi 元素的扩散能垒。结果表明: 加入 Sb 之后, Bi 的扩散能垒由原来的 0.32 eV 升高到 0.46 eV, 扩散激活能由原来的 1.14 eV 升高到 1.18 eV; 加入 Zn 后, Bi 的扩散能垒由原来的 0.32 eV 升高到 0.48 eV, 扩散激活能由原来的 1.14 eV 升高到 1.22 eV。由此可得, Zn 和 Sb 的加入都能够提高 Bi 的扩散激活能, 起到抑制扩散的作用。通过分析态密度可知: 加入 Zn 和 Sb 后, 体系中 Sb 与 Bi 的 p 态曲线几乎完全重合, 比 Sn 与 Bi 的 p 态曲线重合度高很多, 说明 Sb 和 Bi 的共价键作用很强, 且比 Sn-Bi 的共价键作用强, 从而增加 Bi 的扩散能垒。同样, Zn 和 Bi 的 p 态曲线重合度也比 Sn 和 Bi 的曲线重合度高很多, 表明 Zn-Bi 的共价键同样比 Sn-Bi 的共价键强, 所以 Zn 的加入同样增加 Bi 的扩散能垒。总结说来, Sb 和 Zn 的掺杂能够抑制 SnBi 焊料中 Bi 的电迁移。

关键词: 第一原理计算; 电迁移; SnBi 无铅焊料; 元素掺杂

中图分类号: TN406

文献标志码: A

First-principles calculations of doped elements on electromigration of Bi

PANG Xue-yong, LIU Zhi-quan, WANG Shao-qing, SHANG Jian-ku

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The first-principles calculations on the elemental doping in SnBi lead-free solders were performed, aiming to inhabit electromigration of Bi element during microelectronic packaging. Zn and Sb elements were theoretically added into SnBi system, and the diffusion barrier energy of Bi was calculated with nudged elastic band (NEB) methods. The results show that, after Sb doping, the diffusion barrier energy of Bi increases from 0.32 eV to 0.46 eV, and the diffusion activation energy of Bi increases from 1.14 eV to 1.18 eV. On the other hand, after Zn doping, the diffusion barrier energy of Bi increases from 0.32 eV to 0.48 eV, and the diffusion activation energy of Bi increases from 1.14 eV to 1.22 eV. Zn and Sb can inhabit the diffusion of Bi during electromigration. The density of states (DOS) analyses show that p-state curves of Sb and Bi almost completely overlap, which indicates that Sb and Bi has stronger covalent bonding than Sn-Bi, thereby increases the diffusion barrier energy of Bi. The calculated DOS of Zn and Bi is the same as that of Sb and Bi, which indicates that Zn-Bi also has stronger covalent bonding than Sn-Bi, hence, the addition of Zn also increases the barrier energy of Bi. In conclusion, Sb and Zn doping can inhibit Bi electromigration in SnBi solder.

Key words: first-principles calculation; electromigration; SnBi lead-free solder; elemental doping

由于微处理器和其他电子消费品的小型化及高性能集成化的趋势, 作为起到电流导通作用的焊料凸点

和焊料连接点处的电流密度可达到约 10^4 A/cm²。在如此高的电流密度下, 电迁移极易发生, 已有大量文献

报道了高密度电流通过焊点导致焊点的阴极界面上出现孔洞,最终使得器件失效^[1-6],所以,集成电路的电迁移问题已经成为决定集成电路稳定性的关键。特别是在近十几年倒装芯片技术引入之后,Sn基焊料的电迁移问题得到了广泛的关注^[7-8]。

到目前为止,研究者已经做了大量的实验和理论工作来研究 SnPb、SnAg、SnCu、SnBi 和 SnAgCu 合金焊料节点的电迁移机制^[9-13],发现在共晶 SnPb 焊料的电迁移过程中由 Sn 还是 Pb 作为主控扩散元素是由温度决定的^[10]。然而,在 SnBi 共晶焊料中,Bi 是主扩散元素;在 SnCu 和 SnAgCu 共晶焊料里,Cu 是主扩散元素。在 SnZn 和 SnIn 等焊料中同样存在电迁移的问题^[14-15],如何抑制电迁移成为众多研究者关注的问题。杨启亮^[16]在 SnBi 共晶合金中加入少量的 Sb,发现 Bi 在阳极的析出得到抑制,且 Sb 原子对 Sn 相中 Bi 原子的抑制迁移能力在 Sb 原子达到饱和固溶度时最大,Sb—Bi 的结合能大于 Sn—Bi 的,Sb 的加入使得空位形成能升高,各原子和空位之间的交换几率下降,从而抑制 Bi 的迁移速率。CHEN 和 HUANG^[17]在共晶 SnBi 焊料中加入 0.5% Ag,发现也能够抑制 Bi 的电迁移,Ag 加入后与 Sn 形成 Ag₃Sn 化合物,Ag₃Sn 以路障的形式阻碍 Bi 的扩散。

为了简化问题,本文作者采用空位扩散机制来研究元素扩散,进而理解电迁移问题。通过第一原理方法计算掺杂元素(包括 Bi、Sb 和 Zn)在 Sn 中的扩散及其他掺杂元素对溶质原子扩散激活能的影响,来考察各个元素在 Sn 中扩散能力以及各元素之间相互作用对扩散能力的影响。此外,计算掺杂结构的电子结构,以分析系统的稳定性。主要目的是了解在 SnBi 无铅焊料中加入其他掺杂元素对 Bi 元素扩散的影响,通过扩散能力来反映元素电迁移能力的强弱,最终目的是找到一种能够有效抑制电迁移的元素掺杂方法。

1 计算方法

本工作采用 Dacapo 软件包进行计算。它基于密度泛函理论(DFT)^[18-19],运用平面波(PW)基矢展开单粒子的 Kohn-Sham 波函数,对核区的芯态电子采用 Vanderbilt 超软赝势(USPP)^[20]进行处理。交互关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 PW91 方法^[21],自洽的 PW91 电荷密度通过求解 Kohn-Sham 的 Hamiltonian 得到,利用 Pulay 方法^[22]进行插和。Fermi 函数使用的温度参数为 0.2 eV(单原子计算取 0.01 eV)以加速计算收敛。基态的原子构型由基于 Broyden-Fletcher-

Goldfarb-Shanno 算法^[23]的 Quasi-Newton 方法^[24]进行弛豫,直到作用在每个没有固定的原子上的力均小于 0.05 eV/Å。平面波展开的截断能选取 350 eV,Brillouin 区 *k* 点的选取采用 Monkhorst-Pack 方法^[25],超胞选取 [2 × 2 × 4]*k* 点网格。原子在 Sn 中扩散能垒和路径的计算采用 Nudged Elastic Band (NEB)方法,在初态和终态中间插入 7 个结构状态形成连续带结构,系统对带结构中间各状态过程进行优化,按照收敛精度找到能垒最低的过渡态,并给出能垒和路径。

一般电迁移导致的原子流密度的描述如下^[26]:

$$J = CDF / (kT) \quad (1)$$

式中:*C* 是迁移原子的浓度; $D = D_0 \exp[-Q/(kT)]$ 是扩散系数;*Q* 是扩散激活能;*k* 是波尔兹曼常数;*T* 代表绝对温度; $F = Z^*eE$ 代表电迁移的驱动力,*e* 是电子电荷,*Z*^{*}是有效电荷数,*E* 是电场强度。通过分析式(1)发现,如果要控制电迁移元素的原子流密度,一是改变元素的有效价电子数,二是改变元素的扩散激活能。本研究的计算思路是通过掺杂其他元素来改变扩散激活能。

2 计算结果

2.1 计算准备

图 1 所示为 β-Sn 的单胞结构。查得 β-Sn 结构为四方晶体,空间群为 I41/AMD。计算得到的晶格常数 *a*=5.946 Å 和 *c*=3.187 Å,略高于实验测量值 *a*=5.831 Å 和 *c*=3.166 Å^[27]。与 JIANG 等^[28]的方法一样,本文作者基于 β-Sn 单胞构建一个含有 32 个原子(2 × 2 × 2)的超胞。在计算中,点缺陷(掺杂或空位)是由替代或抽掉一个 Sn 原子形成。点缺陷的位置由对比总能决定,

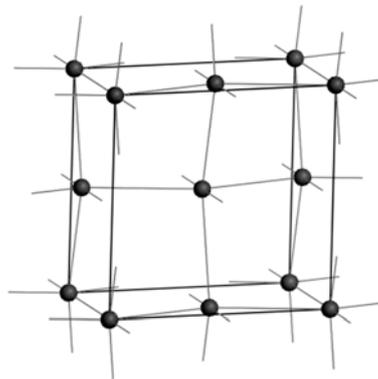


图 1 β-Sn 的单胞结构

Fig.1 Unit cell of β-Sn

发现各个位置的能量差约为 1×10^{-3} eV/supercell, 这个能量差很小, 可以忽略。同时计算发现, 第一最近邻空位-溶质原子对的存在形式能够降低缺陷系统的总能, 因此, 在计算中采用位于超胞中心的最近邻空位-溶质原子对构型。

空位扩散机制的扩散激活能定义为空位形成能 E_{XV}^f 与近邻原子向空位扩散的能垒 E_b 的总和:

$$E_{Act} = E_{XV}^f + E_b \quad (2)$$

其中, 空位形成能由下式得到:

$$E_{XV}^f = E(\text{Sn}_{n-2-x}, X_x, Y, V) - E(\text{Sn}_{n-1-x}, X_x, Y) + E(\text{Sn}) \quad (3)$$

当 X 取 0 时, 为单元素掺杂; 当 X 取 1 时, 为双元素掺杂。 $E(\text{Sn}_{n-2-x}, X_x, Y, V)$ 是包含最近邻溶质-空位对系统的总能; $E(\text{Sn}_{n-1-x}, X_x, Y)$ 是包含 $(n-1-x)$ 个 Sn 原子、 x 个其他掺杂原子和一个扩散原子的系统总能; $E(\text{Sn})$ 是单个 Sn 原子的总能。

各个系统的空位形成能列于表 1, 其中只有纯 Sn 的空位形成能有文献参考, 计算的纯 Sn 的空位形成能为 0.93 eV, YU 和 LU^[29] 的计算结果为 0.95 eV, 非常接近。各元素在不同的掺杂系统中的扩散能垒列于表 2。各个元素在不同掺杂系统中的扩散激活能及部分能够查到的实验测量数据列于表 3。

表 1 各个系统的空位形成能

Table 1 Formation energies of vacancy in different systems

System	E_{XV}^f /eV
Sn32	0.93 0.95 ^[29]
Sn31Bi	0.82
Sn31Sb	0.89
Sn31Zn	0.92
Sn30BiSb	0.72
Sn30BiZn	0.73
Sn30ZnSb	0.79

表 2 各个元素在不同掺杂体系下的扩散能垒矩阵

Table 2 Diffusion barrier energies of diffusion element in different doped systems

Diffusion element	Diffusion barrier energy/eV			
	Sn	Bi	Sb	Zn
Sn	0.24	0.28	0.20	0.43
Bi	0.32	-	0.46	0.48
Sb	0.54	0.50	-	0.73
Zn	0.48	0.52	0.50	-

表 3 各个元素在不同掺杂体系下的扩散激活能矩阵

Table 3 Diffusion activation energies of diffusion element in different doped systems

Diffusion element	Diffusion activation energy/eV			
	Sn	Bi	Sb	Zn
Sn	1.17			
	1.17 ^[29]	1.10	1.19	1.35
	1.09 ^[30]			
Bi	1.14	-	1.18	1.22
Sb	1.43	1.22	-	1.52
	1.27 ^[31]			
Zn	1.40	1.25	1.29	-
	0.92 ^[31]			
Cu	1.54 ^[29]			
Ag	1.79 ^[29]			

2.2 掺杂元素对 Sn 的影响

Sn 在纯 Sn、Sn₃₁Bi、Sn₃₁Zn 和 Sn₃₁Sb 系统中的扩散能垒对比如图 2 所示。在所有的扩散过程中, Sn 在 Sn₃₂ 中的自扩散能垒为 0.24 eV, 掺杂元素 Bi 和 Zn 的加入都能够提高 Sn 的扩散能垒, 抑制 Sn 的扩散。系统中加入 Bi 之后, Sn 的扩散能垒略有升高, 达到 0.28 eV; 加入 Zn 之后, Sn 的自扩散能垒升高了接近一倍, 为 0.43 eV; 而加入 Sb 之后, Sn 的扩散能垒反而降低到 0.20 eV。

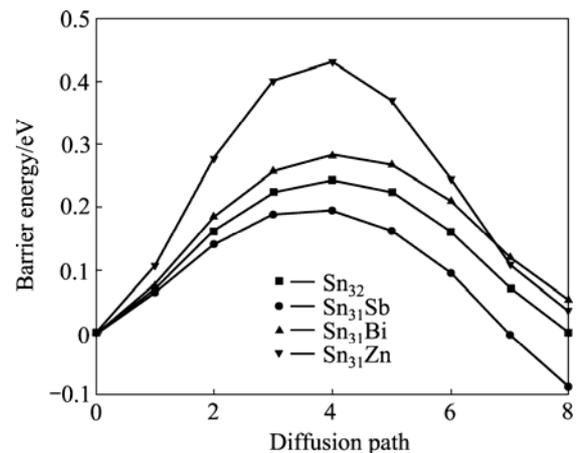


图 2 Sn 在纯 Sn 和掺杂 Bi、Sb 和 Zn 系统中的扩散能垒
Fig.2 Barrier energies of Sn in pure Sn and Bi, Sb and Zn doped systems

Sn、Sb、Bi 和 Zn 在纯 Sn 中的扩散能垒如图 3 所示。其中, Sn 的扩散能垒最低, 为 0.24 eV; Sb 的扩散能垒最高, 为 0.54 eV; Zn 的扩散能垒次之, 为

0.48 eV; Bi的扩散能垒为 0.32 eV; 与各个系统相对应 Sn 的扩散能垒由小到大分别为 Sn_{31}Sb (0.20 eV)、 Sn_{31}Bi (0.28 eV)、 Sn_{31}Zn (0.43 eV)。掺杂元素的扩散能垒都要比 Sn 的扩散能垒高一些, Sn 的扩散能力更强一些。其中, Sn_{31}Zn 体系的 Sn 和 Zn 相差不大, 扩散能力相差也应该不大, 但是 HUNG 和 CHEN^[15] 发现在 Sn-9%Zn 焊料中, Sn 为主要扩散元素, Zn 元素并不移动, Sn 迁移后留下的 Zn 粒子还起到抑制 Sn 扩散的作用。在扩散能垒相同的情况下, 对比两种元素的有效电荷数可以知道, 这是由于 Zn 的有效电荷数 -2.5 ± 0.2 , 远远小于 Sn 的有效电荷数 -18 ^[14]。这说明电迁移中元素的有效电荷数也是影响电迁移的一个关键因素。

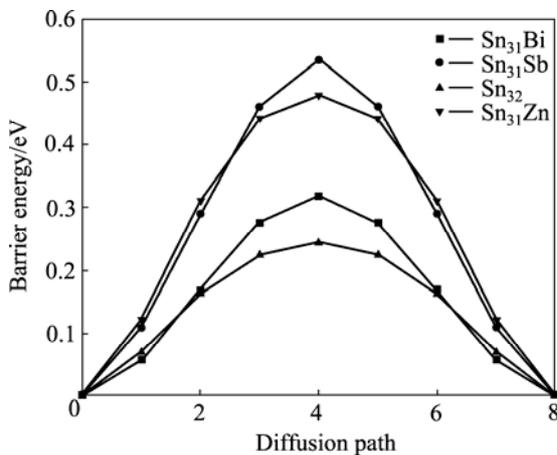


图3 元素 Sn、Bi、Sb 和 Zn 在掺杂系统中的扩散能垒
Fig.3 Barrier energies of Sn, Bi, Sb and Zn in doped systems

扩散激活能并不只是由扩散能垒决定, 还要考虑到体系空位形成能的大小。加入空位形成能后, 对比扩散激活能的大小, 计算得到 Sn 在 Sn_{32} 中的自扩散激活能为 1.17 eV, 与实验上测得的 1.09 eV^[30] 以及其他计算结果(1.17 eV)^[29] 非常接近。Sn 在 Sn_{31}Bi 中的自扩散激活能为 1.10 eV, 在 Sn_{31}Sb 中的自扩散激活能为 1.19 eV, 在 Sn_{31}Zn 中的自扩散激活能为 1.35 eV。在 Sn_{31}Bi 中的自扩散能垒要比 Sn_{32} 中的自扩散能垒高, 在 Sn_{31}Bi 中的扩散激活能却比 Sn_{32} 中的扩散激活能低, 这是由于空位形成能的不同造成的, 在纯 Sn 中的空位形成能为 0.93 eV, 高于 Sn_{31}Bi 中的空位形成能(0.82 eV)。

各掺杂元素的扩散激活能分别为 Bi(Sn_{31}Bi)(1.14 eV)、Sb(Sn_{31}Sb)(1.43 eV)和 Zn(Sn_{31}Zn)(1.40 eV)。与文献报道的实验测量值进行对比, 实验上测量到 Sb 的扩散激活能为 1.27 eV^[31], 略低于本研究的计算结果, Zn 的扩散激活能为 0.92 eV^[31], 低于本研究的计算值。

2.3 掺杂元素对 Bi 的影响

溶质元素 Bi 分别在 Sn_{31}Bi 、 $\text{Sn}_{30}\text{BiSb}$ 和 $\text{Sn}_{30}\text{BiZn}$ 系统中的扩散能垒如图 4 所示。Bi 在 Sn_{31}Bi 中的扩散能垒最低, 为 0.32 eV; 在 $\text{Sn}_{30}\text{BiSb}$ 中的扩散能垒为 0.46 eV; 在 $\text{Sn}_{30}\text{BiZn}$ 中的扩散能垒最高, 为 0.48 eV。可以发现, Sb 和 Zn 的加入都能够增加 Bi 的扩散能垒, 抑制 Bi 的扩散。杨启亮^[16] 也发现在 SbBi 共晶焊料及 Sn-3.8%Bi 焊料中加入 Sb 对 Bi 的电迁移都有抑制作用。相同系统下的其他元素的能垒的大小分别为 Sn(Sn_{31}Bi)(0.28 eV)、Sb($\text{Sn}_{30}\text{BiSb}$)(0.50 eV)、Zn($\text{Sn}_{30}\text{BiZn}$)(0.52 eV), Sb 和 Zn 扩散能垒比相同体系下的 Bi 的能垒高, Bi 为相应系统的主扩散元素。

对比扩散激活能的计算结果, Bi 在 Sn_{31}Bi 中的扩散激活能为 1.14 eV, 加入 Sb 后扩散激活能增大, 为 1.18 eV(Sb 为 1.22 eV), 而加入 Zn 后, 扩散激活能增大为 1.22 eV(Zn 为 1.25 eV)。虽然加入 Zn 和 Sb 后, 体系的空位形成能降低了, 但是由于两种元素的加入使 Bi 的扩散能垒升高很多, 总体上扩散激活能升高了。可以说, 加入两种元素都能够抑制 Bi 的扩散。扩散激活能的计算结果基本上也是与实验报道结果^[16] 相吻合的。

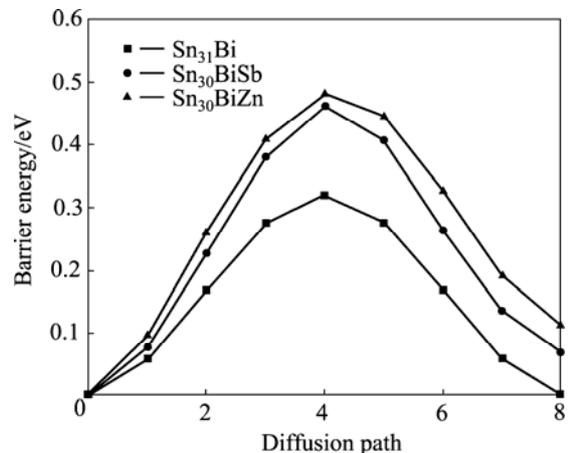


图4 Bi 在纯 Sn 和有 Sb、Zn 掺杂系统的扩散能垒
Fig.4 Barrier energies of Bi in pure Sn and Sb, Zn doped systems

2.4 掺杂元素对 Sb 的影响

溶质元素 Sb 分别在 Sn_{31}Sb 、 $\text{Sn}_{30}\text{SbBi}$ 和 $\text{Sn}_{30}\text{SbZn}$ 系统中的扩散能垒如图 5 所示。Sb 在 $\text{Sn}_{30}\text{SbZn}$ 中的扩散能垒最高, 为 0.73 eV; 在 $\text{Sn}_{30}\text{SbBi}$ 和 Sn_{31}Sb 中的扩散能垒相差不大, 分别为 0.50 eV 和 0.54 eV。Zn 的加入能够大幅提高 Sb 的扩散能垒, Bi 的加入却导致 Sb 的扩散能垒小幅下降, 即使如此, 能垒的大小也是在很高的能量范围。

对比扩散激活能的计算结果, Sb 在 Sn_{31}Sb 中的扩散激活能为 1.39 eV, Bi 加入后降低为 1.22 eV(Bi 为 1.18 eV), Zn 加入后升高为 1.52 eV(Zn 为 1.29 eV)。Sb 的扩散激活能不论在何种体系下都处于很高的程度上, 尤其是 Zn 的加入, 更加升高了 Sb 的扩散激活能, 说明 Sb 在整个扩散过程中并不是一个活跃元素。

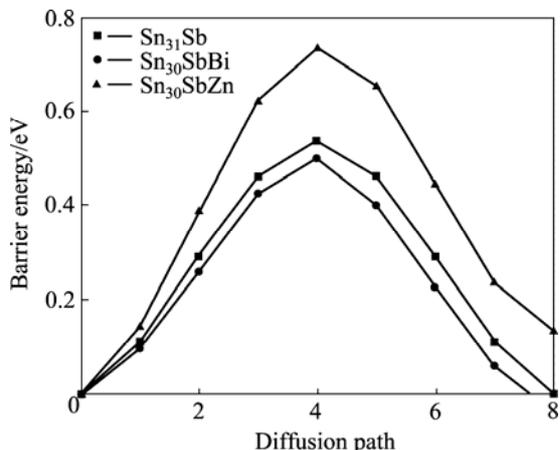


图 5 Sb 在纯 Sn 和有 Bi、Zn 掺杂系统的扩散能垒
Fig.5 Barrier energies of Sb in pure Sn and Bi, Zn doped systems

2.5 掺杂元素对 Zn 的影响

溶质元素 Zn 分别在 Sn_{31}Zn 、 $\text{Sn}_{30}\text{ZnBi}$ 和 $\text{Sn}_{30}\text{ZnSb}$ 系统中的扩散能垒对比于图 6。由图 6 可看出, 在所有的体系中, Zn 的扩散能垒的变化都不大, 分别为 Sn_{31}Zn (0.48 eV)(Sn 为 0.43 eV), $\text{Sn}_{30}\text{ZnBi}$ (0.52 eV)(Bi 为 0.48 eV), $\text{Sn}_{30}\text{ZnSb}$ (0.50 eV)(Sb 为 0.73 eV), 说明掺杂元素对 Zn 的扩散并不能产生影响。

对比扩散激活能, Zn 在 Sn_{31}Zn 中的扩散激活能

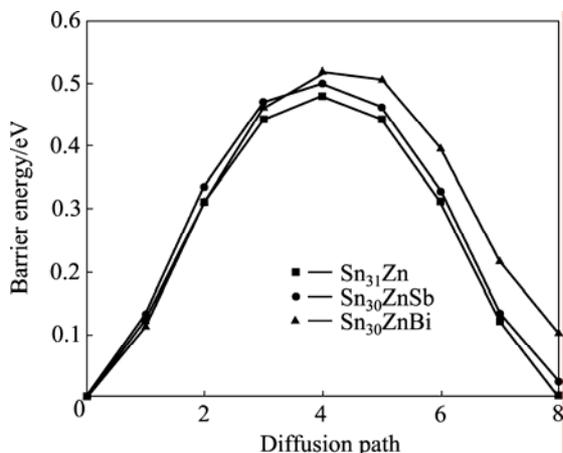


图 6 Zn 在纯 Sn 和有 Bi、Sb 掺杂系统的扩散能垒
Fig.6 Barrier energies of Zn in pure Sn and Bi, Sb doped systems

为 1.40 eV, 加入 Bi 后, 下降为 1.25 eV, 加入 Sb 后, 下降为 1.29 eV。Zn 在不同体系中的扩散能垒的差别不大, 但是由于在双元素掺杂的体系中空位形成能降低, 造成扩散激活能的下降。

2.6 电子结构

由于各个掺杂元素对 Bi 元素扩散的影响是本研究的主要目的, 为了理解加入掺杂元素后, 含 Bi 体系电子结构的变化, 对各个体系中代表性原子的态密度进行了分析。

对于只有 Bi 掺杂的体系, 考察 Bi 对 Sn 的扩散激活能的影响。图 7 所示为 Sn_{31}Bi 中的 Bi 原子和与之最近邻的 Sn 原子的态密度。Bi 原子的 6s 态与 Sn 原子 5s 态间无明显的作用, 但 Sn 的 5s 态延展开与 Bi 的 6p 态在 -11 eV 到 -5 eV 之间存在杂化, Bi 取代了一个 Sn 的位置, 所以, Bi 的加入使得整个体系的稳定性降低, 从而使体系的空位形成能降低(从 0.93 eV 下降到 0.82 eV)。在 -11 eV 到 3 eV 区间内, Bi 的 6p 态和 Sn 的 5p 态交叠程度很高, 表明两个原子通过共价键结合在一起。从前面计算可知, Bi 掺杂使得 Sn 扩散能垒升高, 这是由于 Bi—Sn 结合较强, 使与 Bi 最近邻的 Sn 原子脱离 Bi 进行扩散, 这就需要更高的能量。

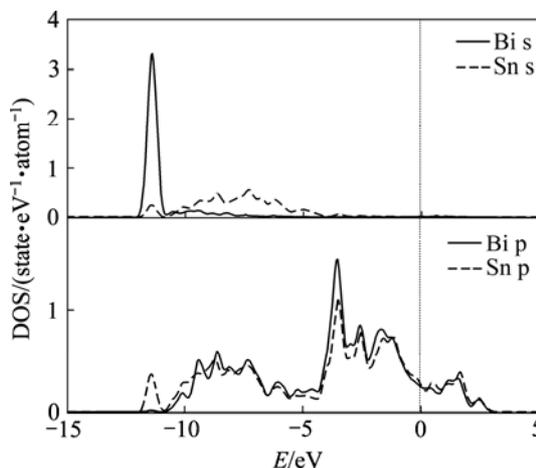


图 7 Sn_{31}Bi 中最近邻 Bi 和 Sn 原子的态密度
Fig.7 DOS of nearest neighbor Bi and Sn atoms in Sn_{31}Bi

对于 Bi 和 Sb 共掺杂的体系, 考察 Sb 对 Bi 的扩散激活能的影响。图 8 所示为 $\text{Sn}_{30}\text{BiSb}$ 中的 Bi 原子、Sb 原子和与 Bi 原子最近邻的 Sn 原子的态密度。其中, Bi 的 s 态与 Sb 和 Sn 的 s 态之间无相互作用, Sb 与 Sn 的 s 态只在 -9 eV 左右有小区域的交叠。但 Sn 的 5s 态与 Bi 的 6p 态在 -11 eV 到 -5 eV 之间存在杂化。

Sb 的 5s 态与 Bi 的 6p 态在 -11 eV 到 -7 eV 之间存在弱的杂化。在 -11 eV 到 3 eV 区间内, Bi 的 6p 态与 Sb 的 5p 态几乎完全重合, 比 Bi 的 6p 态与 Sn 的 5p 态交叠程度大很多, 说明 Bi 和 Sb 两个原子的共价键作用非常的强。Sb 的存在起到了稳定 Bi 的作用, 使得 Bi 的扩散能垒增大。

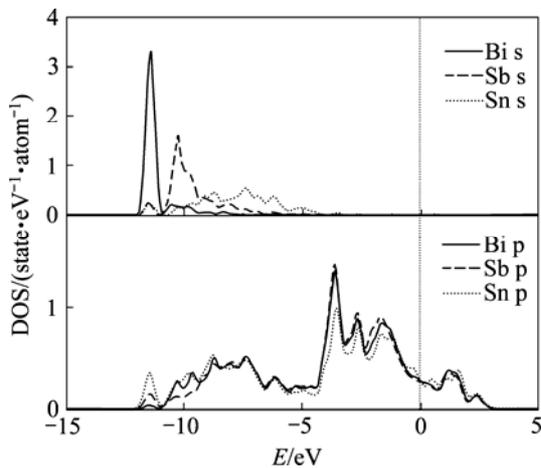


图 8 $\text{Sn}_{30}\text{BiSb}$ 中最近邻 Bi、Sn 和 Sb 原子的态密度
Fig.8 DOS of nearest neighbor Bi, Sn and Sb atoms in $\text{Sn}_{30}\text{BiSb}$

对于 Bi 和 Zn 共掺杂的体系, 也只分析 Zn 对 Bi 的扩散激活能的影响。图 9 所示为 $\text{Sn}_{30}\text{BiZn}$ 中的 Bi 原子、Zn 原子和与 Bi 原子最近邻的 Sn 原子的态密度。由图 9 可看出, Bi 的 s 态与 Zn 和 Sn 的 s 态作用都很小。Bi 的 s 态与各个 p 态都有杂化, Sn 和 Zn 的

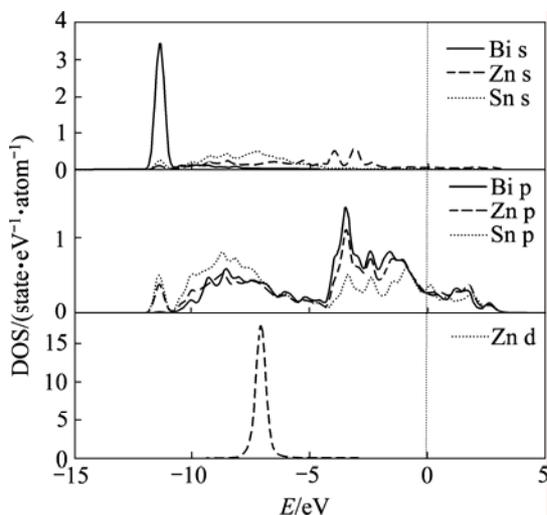


图 9 $\text{Sn}_{30}\text{BiZn}$ 中最近邻 Bi、Sn 和 Zn 原子的态密度
Fig.9 DOS of nearest neighbor Bi, Sn and Zn atoms in $\text{Sn}_{30}\text{BiZn}$

s 态也都延展开, 与 Bi 的 6p 态在 -10 eV 到 -2.5 eV 区间内杂化。在 -11 eV 到 3 eV 区间内, Zn 的 4p 态与 Bi 的 6p 态交叠程度要比 Sn 的 5p 态与 Bi 的 6p 态的交叠程度要高很多, 说明 Zn—Bi 的共价键强于 Bi—Sn 的。Zn 的 3d 态与 Bi 的 6p 态在 -7 eV 左右也存在较弱的杂化。Zn 的存在同样起到稳定 Bi 的作用, 从而升高 Bi 的扩散能垒。

3 结论

1) Sb、Bi 和 Zn 掺杂都能够升高 Sn 的自扩散能垒, 其中, Zn 掺杂使 Sn 的自扩散能垒升高得最多。

2) Zn 的加入同样能够增加相应掺杂体系中 Bi 和 Sb 的扩散能垒, 但 Bi 和 Sb 却对 Zn 的扩散能垒影响较小。Sb 和 Zn 的加入都能大幅度提高 Bi 的扩散能垒, 但 Bi 却小幅度地降低 Sb 的扩散能垒。

3) Bi 元素虽然增加了 Sn 的扩散能垒, 但是由于空位形成能的降低, 使得 Sn 的扩散激活能下降。Bi 和 Sb 虽然对 Zn 的扩散能垒影响较小, 但由于空位形成能的降低使 Zn 的扩散激活能下降。其他情况下的扩散激活能变化与扩散能垒的变化相同。

4) 对于含 Bi 体系来说, Sb 和 Zn 都能够增加 Bi 的扩散能垒和扩散激活能。通过分析得知, Bi 和 Sb 及 Bi 和 Zn 的相互作用, 都要比 Bi 和 Sn 的相互作用要强, Sb 和 Zn 起到了稳定 Bi 的作用, 从而抑制 Bi 的扩散, 延缓 Bi 的电迁移。

REFERENCES

- [1] BASARAN C, YE H, HOPKINS D C, FREAR D, LIN J K. Failure modes of flip chip solder joints under high electric current density[J]. Journal of Electronic Packaging, 2005, 127: 157-163.
- [2] SHAO T L, LIN K C, CHEN C. Electromigration studies of flip chip Sn95/Sb5 solder bumps on Cr/Cr-Cu/Cu under-bump metallization[J]. J Electron Mater, 2003, 32: 1278-1283.
- [3] LIU Y H, LIN K L. Damages and microstructural variation of high-lead and eutectic SnPb composite flip chip solder bumps induced by electromigration[J]. J Mater Res, 2005, 20: 2184-2193.
- [4] NAH J W, REN F, TU K N, SRIDHARAN V, GAMERA G. Electromigration in Pb-free flip chip solder joints on flexible substrates[J]. J Appl Phys, 2006, 99: 023520/1-6.
- [5] DING M, WANG G, CHAO B, HO P S, SU P, VEHLING T. Effect of contact metallization on electromigration reliability of

- Pb-free solder joints[J]. *J Appl Phys*, 2006, 99: 094906/1-6.
- [6] MIYAZAKI T, OMATA T. Electromigration degradation mechanism for Pb-free flip-chip micro solder bumps[J]. *Microelectronics Reliability*, 2006, 46: 1898-1903.
- [7] ZENG K, TU K N. Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology[J]. *Mater Sci Eng R*, 2002, 38: 55-105.
- [8] NAH J W, KIM J H, LEE H M, PAIK K W. Electromigration in flip chip solder bump of 97Pb-3Sn/37-63Sn combination structure[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 129-136.
- [9] LIU C Y, CHEN C, TU K N. Electromigration in Sn-Pb solder strips as a function of alloy composition[J]. *J Appl Phys*, 2000, 88: 5703-5709.
- [10] YEH Y T, CHOU C K, HSU Y C, CHEN C, TU K N. Threshold current density of electromigration in eutectic SnPb solder[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 203504/1-3.
- [11] SHAO T L, CHEN Y H, CHIU S H, CHEN C. Electromigration failure mechanisms for SnAg3.5 solder bumps on Ti/Cr-Cu/Cu and Ni(P)/Au metallization pads[J]. *J Appl Phys*, 2004, 96: 4518-4524.
- [12] LEE T Y, TU K N, FREAR D R. Electromigration of eutectic SnPb and SnAg3.8Cu0.7 flip chip solder bumps and under-bump metallization[J]. *J Appl Phys*, 2001, 90: 4502-4508.
- [13] CHEN L T, CHEN C M. Electromigration study in the eutectic SnBi solder joint on the Ni/Au metallization[J]. *J Mater Res*, 2006, 21: 962-969.
- [14] ZHANG X F, GUO J D, SHANG J K. Abnormal polarity effect of electromigration on intermetallic compound formation in SN-9Zn solder interconnect[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57: 513-516.
- [15] HUNG Y M, CHEN C C. Electromigration of Sn-9wt.% Zn Solder[J]. *J Electron Mater*, 2008, 37: 887-893.
- [16] 杨启亮. 电迁移导致 SnBi 焊料互连结构中的界面转变: 溶质偏析及其抑制和金属间化合物的形成[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2009: 61-85.
YANG Qi-liang. Interface transformation caused by electromigration in SnBi solder interconnects[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, 2009: 61-85.
- [17] CHEN C M, HUANG C C. Effects of silver doping on electromigration of eutectic SnBi solder[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 461: 235-241.
- [18] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas[J]. *Phys Rev B*, 1964, 136: B864-B871.
- [19] KOHN W, SHAM L J. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas[J]. *Phys Rev A*, 1965, 137: 1697-1705.
- [20] VERDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892-7895.
- [21] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, JACKSON K A, PEDERSON M R, SINGH D J, FIOLEHAIS C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Phys Rev B*, 1992, 46: 6671-6687.
- [22] KRESSE G. Ab-initio molecular-dynamics for liquid-metals[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 193: 222-229.
- [23] PRESS W H, FLANNERY B P, TEUKOLSKY S A, VETTERLING W T. Numerical recipes[M]. New York: Cambridge University Press, 1986: 1-15.
- [24] CULOT P, DIVE G, NGUYEN V H, GHUYSEN J M. A Quasi-Newton algorithm for 1st-order saddle-point location[J]. *Theor Chim Acta*, 1992, 82: 189-205.
- [25] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188-5192.
- [26] HUNTINGTON H B, GRONE A R. Current-induced marker motion in gold wires[J]. *J Phys Chem Solids*, 1961, 20: 76-87.
- [27] BARRETT C S, MASSALSKI T B. Structure of metals[M]. New York: McGraw-Hill, 1966: 88-90.
- [28] JIANG Y, SMITH J R, EVANS A G. Activity coefficients for dilute solid solutions of Al in Ni[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55: 1147-1150.
- [29] YU C, LU H. First-principles calculations of the effects of Cu and Ag additions on the electromigration of Sn-based solder[J]. *J Appl Phys*, 2007, 102: 054904/1-4.
- [30] CHAO B, CHAE S H, ZHANG X F, LU K H, IM J, HO P S. Investigation of diffusion and electromigration parameters for Cu-Sn intermetallic compounds in Pb-free solders using simulated annealing[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 2805-2814.
- [31] HUANG F H, HUNTINGTON H B. Diffusion of Sb123, Cd109, Sn113, and Zn 65 in tin[J]. *Phys Rev B*, 1974, 9: 1479-1488.

(编辑 李艳红)