

Еволюція структури та сепарація у двофазних сплавах при електроміграції (моделювання методом Монте-Карло)

Турло В.В., Гусак А.М.

(Черкаський національний університет)

Анотація. Розроблені різні версії моделювання методом Монте Карло одночасно кінетики еволюції структури та масоперенесення у двофазних сплавах (лютях) під дією постійного електричного струму високої густини. Показана можливість самоорганізації сплаву з мінімізацією джоулевих теплових втрат.

Abstract. Various versions of Monte Carlo models for simultaneous simulation of structure evolution kinetics and of mass-transfer kinetics under high-density current are presented. Possibility of self-organization with minimization of Joule heating is demonstrated.

Ключові слова: електроміграція, двофазний сплав, модель Монте-Карло

Вступ.

Явище електроміграції, тобто перенесення іонів у твердих і рідких металах і сплавах при проходженні електричного струму, було відкрите наприкінці 50-х років ХХ століття.[1, 2]. Однак особливо актуальним воно стало в 70-х роках, з розвитком інтегральних мікросхем.[3,4] У всіх мікросхемах використовуються металеві провідники (алюміній, мідь) та припої (люті) на основі олова (як свинцеві, так і безсвинцеві). Виявилось, що саме ці металеві елементи є найменш надійними місцями при роботі мікросхеми — саме порушення контакту в цих елементах спричинює відмови мікросхем. Для підвищення надійності мікросхем, тобто для збільшення часу життя до відмови необхідне розуміння механізмів відмов. Як і людське життя, життя мікросхем не буває вічним. Мова не йде про створення «еліксиру життя» для мікросхем. Замість цього фізики і матеріалознавці одна за одною усувають різні можливі причини відмов. Як і в медицині, після успішного подолання однієї хвороби, на

перший план виходить небезпека іншої, але в кожному разі це збільшує середню тривалість життя. Найбільше «хвороб», тобто найбільше можливих механізмів відмов пов'язані з тими місцями мікросхем, де різні елементи з'єднуються припайними (лютовими) кульками. При цьому:

- 1) основна маса припою—це двофазний сплав, який, як буде показано в нашій роботі, досить легко змінює свою структуру і розподіл компонентів під дією електричного струму;
- 2) на місцях контакту припою з іншими елементами утворюються дуже неоднорідні, непlosкі прошарки інтерметалідних фаз (найчастіше Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn_1 , Ni_3Sn_4). З одного боку, ці прошарки і тримають контакт, а з іншого боку саме на них або біля них формуються розриви контактів;
- 3) Температура плавлення евтектичного припою низька (для класичного олов'яно-свинцевого припою 183°C , тому існує ризик підплавлення внаслідок виділення джоулевого тепла, при невдалій конструкції мікросхеми.

Дослідження явища електроміграції в двофазних сплавах має як фундаментальне, так і прикладне значення.

В прикладному плані робота стосується припойних контактів Sn-Pb, Sn-Bi, Sn-Ag-Cu та багатьох інших, які, як вказувалось вище, використовуються для з'єднання інтегральних мікросхем «з зовнішнім світом». Ці припойні кульки мають розміри близько 50 мкм і через них проходять струми порядку 1 А, що може давати густини струму $10^8 - 10^9 \text{ A/m}^2$. Такі великі густини струму стають причиною відмови в роботі мікросхем, у зв'язку порушенням контактів в лютових з'єднаннях.

У 1998 році Бранденбург і Йе показали, що відмова мікросхем викликається в багатьох випадках електроміграцією у евтектичному свинцево-олов'яному припої [5]. Після 100 годин пропускання струму з густиною $8 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ при температурі 150°C , вони спостерігали сформовану на катоді пору сплюснутої форми, яка і призвела до порушення роботи мікросхеми і її

повного виходу з ладу. Більше того, як показано в роботах [6-10], при температурах більших 100°C атоми Pb рухаються в напрямку руху електронів, тоді як атоми Sn рухаються в протилежному напрямку і таким чином, спостерігалось виділення фази майже чистого свинцю на аноді, і майже чистого олова на катоді. Отже, ми можемо говорити про сепарацію (виділення) компонентів двофазного сплаву під дією струму.

Майже всі припої є двофазними сплавами, наприклад, класичний евтектичний припой олово-свинець представляє собою суміш зерен майже чистого олова і свинцю з розміром порядку 1 мкм. Проходження струму через припой приводить до:

- 1) виділення джоулевого тепла (з небезпекою підпалення);
- 2) зміни розміру зерен (найчастіше - укрупнення зерен, але недавно відкрита і можливість подрібнення зерен [11]);
- 3) зміни форми зерен (переважна орієнтація вздовж ліній струму);
- 4) розділення компонентів;
- 5) накопичення і релаксації напруг;
- 6) в багатьох випадках - до утворення значних градієнтів температури, і, відповідно, до термоміграції.

В плані фундаментальних проблем дуже цікавою і досі нерозв'язаною проблемою є вибір шляху еволюції складних відкритих систем в умовах дії зовнішніх чинників (наприклад, пропускання струму). Тому однією з задач нашого дослідження є визначення того, як індукована струмом еволюція морфології впливає на виробництво ентропії чи на швидкість вивільнення потенціалу Гібса, чи на загальну потужність виділення джоулевого тепла.

Основна частина

Модель і результати.

Для дослідження явища електроміграції була побудована модель Монте-Карло, з обмінним механізмом дифузії, причому обміни відбувається в межах першої координаційної сфери і реалізація кожного обміну відбувається за

алгоритмом Метрополіса. Автор цілком свідомий того, що дифузія реально відбувається найчастіше за вакансійним механізмом у об'ємі зерен, а механізми дифузії по міжзеренним і міжфазним межах досі дискутуються. Більше того, за умови електроміграції обидва компоненти зазнають дії сили електронного вітру в один бік, так що начебто про обмін нема чого і говорити. Однак, насправді використаний в цій роботі обмінний механізм, дає правдоподібні результати з наступної причини: внаслідок обмеження на дрейф атомів біля границь припойного зразка атоми не можуть іти далі, і система створює компенсуючі механізми, які забезпечують закон збереження об'єму за рахунок вирівнювання потоків. А саме, потоки двох компонентів стають протилежними за напрямом і однаковими за абсолютною величиною внаслідок дії двох причин – виникаючого при електроміграції градієнту механічних напруг і завдяки ефекту Кіркендала [12]. Який із двох факторів впливає більше, і досі обговорюється, але результат формально такий же, неначе атоми просто обмінювались би місцями.

В основу алгоритму покладено обрахунок енергії до і після обміну, і визначення її зміни ΔE . Якщо $\Delta E < 0$, то нова конфігурація приймається, якщо ж $\Delta E > 0$, то системі дається шанс перейти в нову конфігурацію. Формується випадкове раціональне число від 0 до 1 і якщо це число менше за $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$, то нова конфігурація приймається, якщо ж ні, то система залишається в старій конфігурації.

Для моделювання була вибрана двовимірний трикутний решітка у вузлах якої випадковим чином розміщуються атоми двох сортів А і В, причому так, щоб забезпечити середню концентрацію 0,5. Вводимо потенціали парної взаємодії між атомами $\phi_{AA}, \phi_{AB}, \phi_{BB}$. При цьому повинна забезпечитись умова: $\phi_{AA} + \phi_{BB} > 2 \cdot \phi_{AB}$, яка відповідає за розпад компонентів у сплаві.

Введення в модель електричного струму призводить до появи доданку в зміні енергії системи при обміні. Тепер зміна енергії системи визначається як: $\Delta E = \Delta E^\phi + \Delta E^q$, де ΔE^ϕ - це зміна енергії, яка визначається парними

потенціалами, а ΔE^q - це зміна енергії, викликана наявністю електричного струму. Введемо величину $\Delta Z^e = Z_A^e - Z_B^e$, яка визначає різницю між ефективними зарядами атомів сорту А і В. Також введемо середній питомий опір зразка: $\bar{\rho} = (\rho_A + \rho_B)/2$, де ρ_A, ρ_B - питомі опори відповідно сортів А і В, та густину струму j .

Задавши, таким чином, всі параметри електричного поля, можна побудувати достатньо просту модель розпаду бінарного сплаву з електроміграцією. В цій моделі зміна енергії викликана наявністю струму $\Delta E^q = \Delta Z^e \cdot j \cdot \bar{\rho} \cdot dx$, де dx - проекція на вісь x радіус-вектора, що з'єднує вибрані атоми для обміну. ΔE^q береться додатне, якщо вибраний атом сорту А рухається в напрямку протікання струму, і від'ємне – якщо в протилежному напрямі.

Дана модель має кілька наближень, основними з яких є:

- 1) нереально великі густини струму (порядку $10^{12} - 10^{13} \text{ A/m}^2$);
- 2) задання середнього питомого опору зразка, який не залежить від перерозподілу компонентів.

Виправданням першого наближення можуть бути такі міркування: по-перше, такий підхід був використаний в роботі [13] і дав якісну відповідність з експериментальними результатами, моделювання при реальних струмах призведе до різкого сповільнення еволюції процесу і, відповідно, вимагатиме набагато більше машинного часу для моделювання.

Тим не менше дана модель дозволяє спостерігати типову еволюцію структури сплаву при електроміграції (Рис. 1). Моделювання проводилось при таких значеннях параметрів:

$$\phi_{AA} = 4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}, \phi_{AB} = 3 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}, \phi_{BB} = 5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}, T = 300 \text{ К}, \bar{\rho} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$$

$$\Delta Z = 30 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}, j = 1 \cdot 10^{13} \text{ A/m}^2.$$

Можна побачити характерне видовження кластерів різних сортів атомів вздовж напрямку проходження струму, та сепарацію компонентів на границях зразка та порівняти з експериментальними картинками еволюції структури

евтектичного Sn-Pb, зображеними на рис. 2, які були отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа [14].

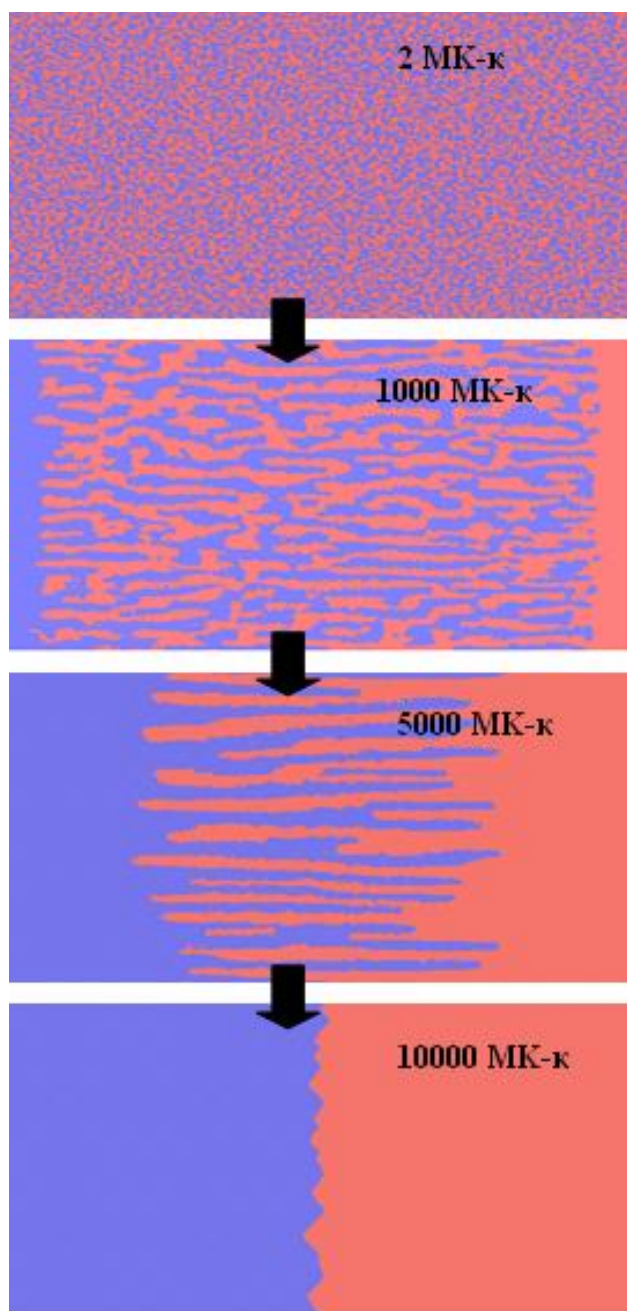


Рис.1 Еволюція структури двофазного сплаву при рівномірному розподілі струму – результати чисельного експерименту при параметрах, вказаних у тексті.

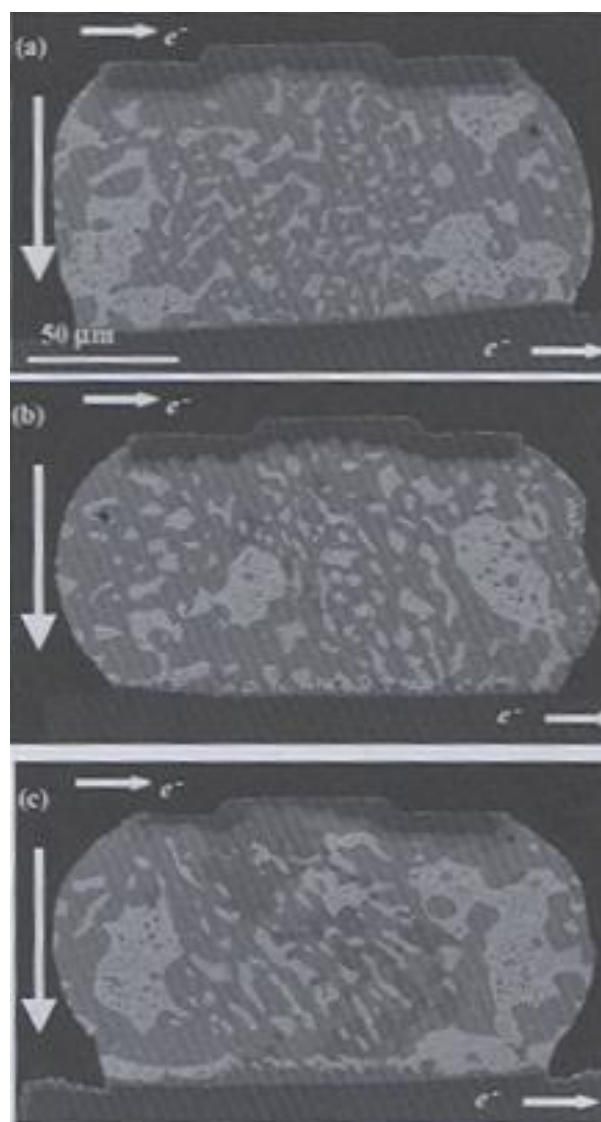


Рис. 2 Еволюція структури евтектичного Sn-Pb отримана з допомогою СЕМ при густині струму $3 \cdot 10^8 \text{ A/m}^2$ через а) 50 годин, б) 75 годин, с) 100 годин [14]

Доцільно ввести параметр, який би характеризував сепарацію компонентів, і побудувати графіки залежності цього параметра від МК-кроків (далі МК-к) при різних значеннях густини струму. Таким параметром була вибрана різниця між положеннями центрів мас атомів сорту А і В.

Математично він задається, як: $\Delta x = \bar{x}_A - \bar{x}_B$, де $\bar{x}_A = \sum_{i=1}^{N_A} x_A[i] / N_A$, а $\bar{x}_B = \sum_{i=1}^{N_B} x_B[i] / N_B$.

Графіки залежності цього параметра від МК-к при різних значеннях густини струму зображені на рис. 3. Як бачимо, всі графіки виходять на асимптоту, яка означає повне розділення фаз.

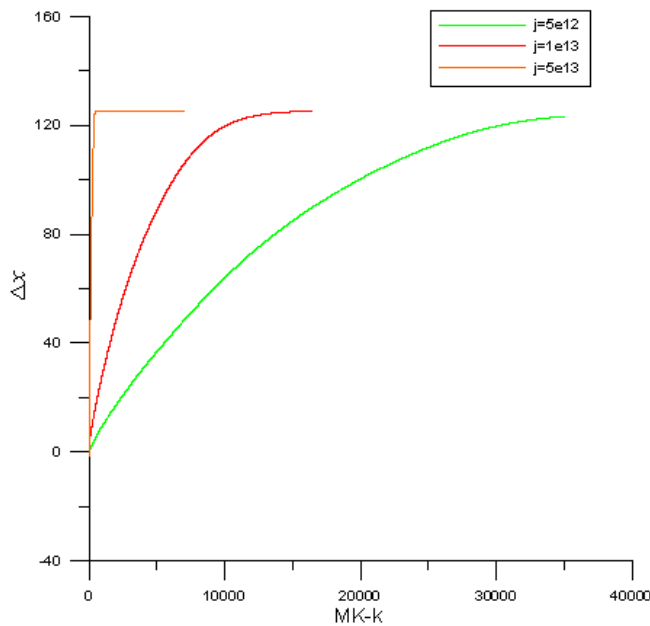


Рис. 3 Залежність різниці між центрами мас компонентів від Монте-Карло часу при різних значеннях густини струму

номер сусіднього вузла, а $\sigma(i, j)$ - електрична провідність між вузлами i і j , яка

визначається за формулою: $\sigma(i, j) = \frac{2 \cdot \sigma(i) \cdot \sigma(j)}{\sigma(i) + \sigma(j)}$. Якщо у вузлі знаходиться атом

сорту А, то $\sigma = 1 / \rho_A$, відповідно, якщо атом сорту В, то $\sigma = 1 / \rho_B$.

Для знаходження потенціалу в кожному вузлі, потрібно, по суті, розв'язувати рівняння Пуассона для всього зразка, що зводиться до ітераційної процедури, в якій кожне нове значення потенціалу в i -му вузлі визначається за

формулою, яка впливає з вище наведених рівнянь: $\varphi^{(n+1)}[i] = \frac{\sum_{j=1}^6 \sigma(i, j) \cdot \varphi^n[j]}{\sum_{j=1}^6 \sigma(i, j)}$.

Після визначення потенціалу в кожному вузлі, віднормовуємо його так, щоб

Ускладнимо дану модель, ввівши нелінійний розподіл електричного потенціалу, в залежності від структури зразка.

Вважатимемо, що на атомному рівні виконується 1 закон Кіргофа: $\text{div}(\sigma E) = \text{div}(\sigma \cdot \text{grad} \varphi) = 0$, тобто у вузлах решітки відсутні джерела і стоки. Тоді для i -го вузла виконується рівність:

$$\sum_{j=1}^6 \sigma(i, j)(\varphi[j] - \varphi[i]) = 0, \text{ де } j -$$

густина струму залишалась постійною. Для цього візьмемо останню і

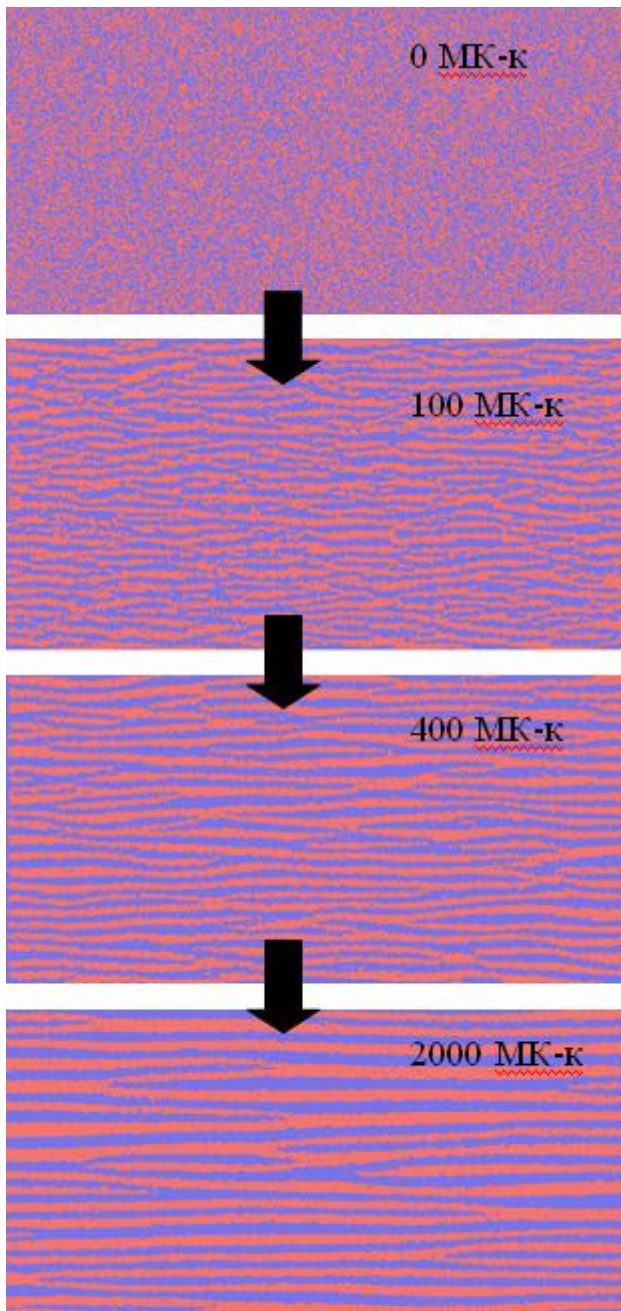


Рис.4 Еволюція структури двофазного сплаву при нерівномірному розподілі струму— результати чисельного моделювання при параметрах вказаних раніше

передостанню «площини» перпендикулярні напрямку струму і знайдемо густину струму за формулою:

$$j^{real} = \left(\sum_{j=0}^{ny} \sigma_j(n, n-1) \cdot (\varphi_j[n] - \varphi_j[n-1]) \right) / (dx \cdot ny)$$

, де j - номер «площини» паралельної напрямку струму. Після чого перенормуємо потенціали:

$$\varphi^{renorm}[i] = \varphi[i] \cdot \frac{j}{j^{real}}.$$

Ітераційну процедуру і перенормування робимо на кожен Монте-Карло крок, а для знаходження зміни енергії зумовленої наявністю струму, користуємося формулою: $\Delta E^q = \Delta Z^e \cdot (\varphi[i] - \varphi[j])$.

Результати моделювання, приведені на рис.4, показують укрупнення і видовження кластерів різних сортів атомів, що дозволяє самій системі зменшити загальний опір(типу паралельного з'єднання).

Щоб охарактеризувати кількісно цей процес, введемо

параметр $p = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^6 \sigma(i, j) (\varphi[i] - \varphi[j])^2$. Він являє собою величину, яка пропорційна потужності тепловиділення, причому коефіцієнт пропорційності є розмірною константою.

Графік залежності параметра ρ від МК-часу приведений на рис.5 для густини струму $j = 1 \cdot 10^{13} \text{ A/m}^2$.

Отриманий результат ми вважаємо важливим із фундаментальної точки зору. Виявляється, що двофазна провідна система під дією струму самоорганізується таким чином, щоб мінімізувати дисипацію енергії. Цей результат корелює з відомими гіпотезами про екстремальні принципи в еволюції відкритих нерівноважних систем [15].

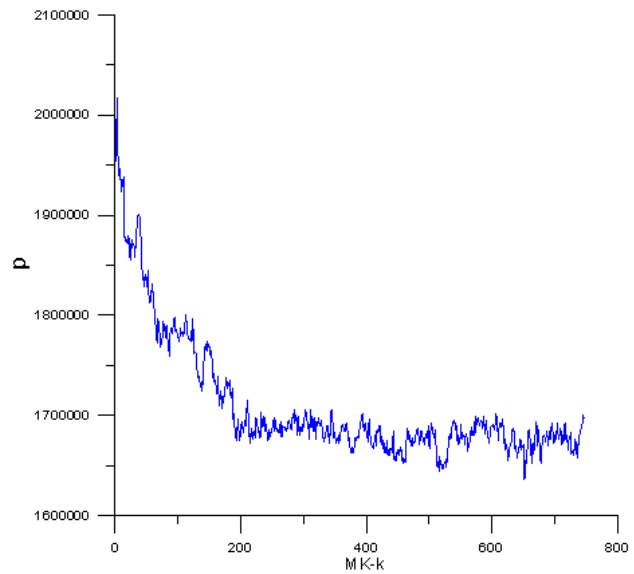


Рис 5. Залежність параметра ρ від МК-часу при $j = 1 \cdot 10^{13} \text{ A/m}^2$

Щоб розглянути явище подрібнення зерен, був здійснений запуск Монте-Карло моделі на деякий час без струму, щоб відбувся звичайний розпад, після чого вмикався струм. Виявилось, що при високих струмах (для моделі це густини струмів порядку 10^{14} A/m^2) замість укрупнення і видовження зерен, відбувається їх швидке подрібнення. Результати виконання такої процедури наведені на рис. 6, для часу очікування 300 МК-к і густини струму $4 \cdot 10^{13} \text{ A/m}^2$.

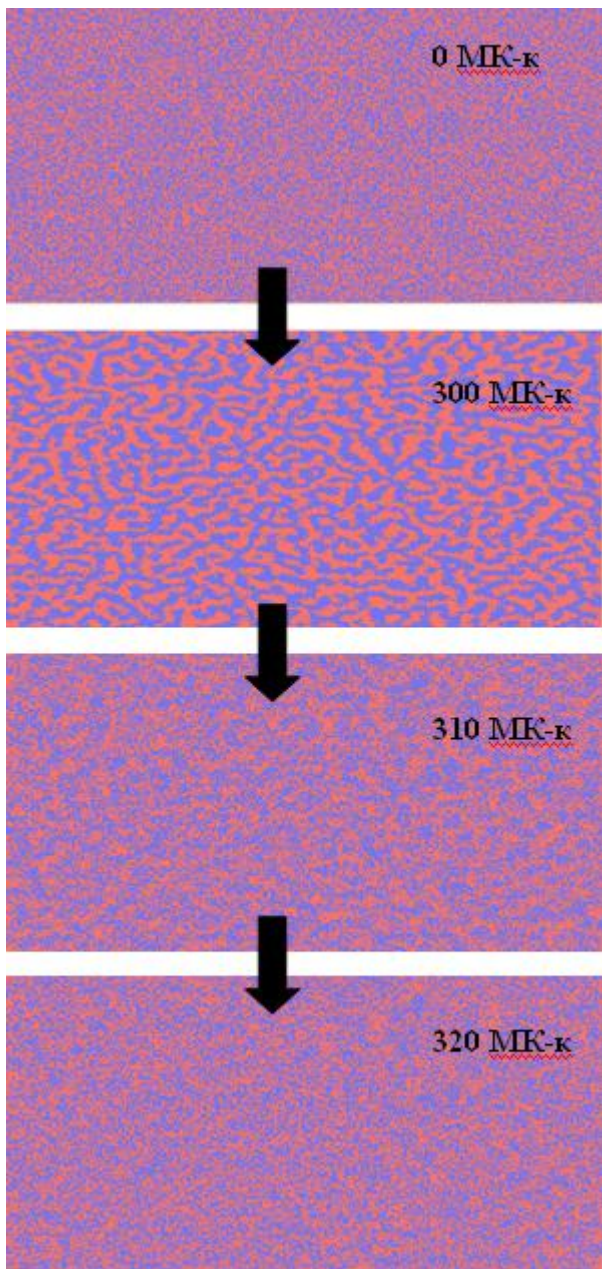


Рис. 6 Ефект подрібнення кластерів під дією сильного струму—результат чисельного моделювання при параметрах вказаних в тексті

Висновки

Аналіз чисельних експериментів, проведених за допомогою створеної моделі, дозволяє стверджувати:

1. При нехтуванні перерозподілом потенціалів і струмів при еволюції структури двофазного сплаву при пропусканні сильного струму спостерігається помітне розділення компонентів, огрублення структури без чітко вираженої текстури.
2. В разі врахування перерозподілу потенціалів і струмів (самоузгоджена задача) виявляється, що двофазний сплав утворює систему витягнутих зерен, практично демонструючи перехід до паралельного сполучення компонентів.
3. При цьому сумарна потужність джоулевого тепловиділення прямує до мінімуму.
4. Якщо на початку процесу огрублення (коалесценція зерен) відбувалось у безструмовому режимі, то після включення сильного струму зерна на певній стадії подрібнюються. Наскільки відомо автору, це перша комп'ютерна демонстрація такої можливості, відкритої експериментально кілька років тому.
5. Представлену модель можна використати, на думку автора, як одну із ланок для створення загального програмного забезпечення, націленого на повне

моделювання (і, що важливо, прогнозування) життєвого циклу мікросхем. Зокрема, це може допомогти прогнозувати середній час до відмови на припайному контакті.

Література

1. Фикс В. Б.. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках (Электроперенос), М., 1969;
2. H. B. Huntington and A. R. Grone, "Current-induced marker motion in gold wires," J. Phys. Chem. Solids, 20, 76 (1961);
3. I. A. Blech, "Electromigration in thin aluminium films on titanium nitride," J. Appl. Phys., 47, 1203-1208 (1976);
4. J. R. Black, Proc. IEEE, 57, 1587 (1969);
5. S. Brandenburg and S. Yeh, Proceedings of Surface Mount International Conference and Exhibition, SMI98, San Jose, CA, Aug. 1998, p.337-344;
6. C. Y. Liu, C. Chen, C. N. Liao, and K. N. Tu, "Microstructure—electromigration correlation in a thin stripe of eutectic SnPb solder stressed between Cu electrodes," Appl. Phys. Lett., 75, 58-60 (1999);
7. C. Y. Liu, C. Chen, and K. N. Tu, "Electromigration of thin strips of SnPb solder as a function of composition," J. Appl. Phys., 88, 5703-5709 (2000);
8. T. Y. Lee, K. N. Tu, S. M. Kuo, and D. R. Frear, "Electromigration of eutectic SnPb solder interconnects for flip chip technology," J. Appl. Phys., 89, 3189-3194 (2001);
9. T. Y. Lee, K. N. Tu, and D. R. Frear, "Electromigration of eutectic SnPb and SnAgCu flip chip solder bumps and under-bump-metallization," J. Appl. Phys., 90, 4502-4508 (2001);
10. K. N. Tu, "Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects," J. Appl. Phys., 94, 5451-5473 (2003);

11. Fan-Yi Ouyang and K. N. Tu, Yi-Shao Lai, Andriy M. Gusak, "Effect of entropy production on microstructure change in eutectic SnPb flip chip solder joints by thermomigration," *Appl. Phys. Lett.* 89, 221906 (2006);
12. King-Ning Tu "Electronic Thin-Film Reliability," Cambridge University Press, 396 pages (2011)
13. T. V. Zaporozhets, A. M. Gusak, and K. N. Tu, S. G. Mhaisalkar, "Three-dimensional simulation of void migration at the interface between thin metallic film and dielectric under electromigration," *J. Appl. Phys.* 98, 103508 (2005);
14. King-Ning Tu, "Solder Joint Technology: Materials, properties, and reliability", 368 pages, Springer, 2007;
15. A.M.Gusak et al, "Diffusion-controlled Solid State Reactions in Alloys, Thin-Films, and Nanosystems," Wiley-VCH, Berlin, Chapter 11 (2010).