

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

成果報告  
期中進度報告

以電流驅動錫晶鬚的成長之研究

計畫類別： 個別型計畫            整合型計畫  
計畫編號：NSC 96 - 2628 - E009 - 010 - MY3  
執行期間： 96年 8月 1日至 99年 7月 31日

計畫主持人：陳智 教授  
共同主持人：  
計畫參與人員： 魏程昶、江宗憲、顧旻峰、朱明慧

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告      完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：  
赴國外出差或研習心得報告一份  
赴大陸地區出差或研習心得報告一份  
出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份  
國際合作研究計畫國外研究報告書一份(尚未執行)

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢  
涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：交通大學材料系所

中 華 民 國      97年      5月      23日

## 摘要

於本研究第一年中主要將先利用微影蝕刻技術，同時配合聚焦離子束(FIB)蝕刻技術製作出不同長度之 solder stripes。SnPb 的 solder stripes 電遷移所產生之晶鬚將會是我們第一年主要研究對象。我們已成功促使 SnPb solder stripes 置於一般近似 CPU 工作環境的溫度下成長出複合式晶鬚。此項結果顯示出，此一測試方法將不再受制於 60 以上不利於錫鬚晶的生長，因此將可改變不同溫度進而求得晶鬚成長之活化能，第二我們能於 SnPb 中成長出的複合式晶鬚將有助於研究晶鬚的成長機制。

於本研究實驗成果中，除了我們已成功配合聚焦離子束(Focus Ion Beam)蝕刻製作出不同長度的錫鉛銲錫膜之 Blech 結構，同時利用穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope)觀測進行晶鬚成長之研究與分析。於  $5 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> 電流密度、在 100°C 的環境下，我們發現在共晶 SnPb 銲錫薄膜中成長出之晶鬚為文獻裡未報導過之複合式晶鬚。根據繞射圖形分析，共晶錫鉛成長之複合式晶鬚在鉛相晶鬚部份之成長方向為  $[1\ 1\ 2]$ 、 $[2\ \bar{1}\ 1]$ 、 $[1\ 1\ 0]$ 與 $[1\ \bar{1}\ 1]$ 。

## 實驗步驟

本研究主要是利用 Blech 結構，再加上通以較高的電流密度，在陽極端產生壓應力來探討在高電流驅動下銲錫晶鬚的生長情況與其結構。其中，於第一年中我們以 Sn-Pb 銲料合金為主要的探討對象。此通電所引發的錫鬚晶生長模式不同於傳統的錫鬚晶生長機制，主要為通電藉由電子撞擊原子而產生一驅動力，此驅動力會促使原子在線路中擴散。根據電遷移理論將會在錫條合金原子中生成應力，此一應力將會促使晶鬚的成長。因此，在實驗流程上主要包含：(1)微影製程的試片製備。(2)聚焦離子束(Focus ion beam, FIB)定義圖型。(3)試片通電測試與複合式晶鬚之觀察。

### (1) 微影蝕刻的試片製備

Blech 結構試片的製作流程如圖 1 所示。製作時，我們先將購得的 n-type Si 晶片經過丙酮、異丙醇與純水在超音波震盪器中清洗，以去除表面的有機物及污染物。然後將已經清洗完畢的 Si 晶片利用微影製程將所需的結構製作於基材上。

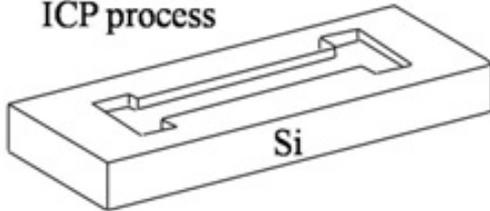
一開始將已經清洗完畢之 Si 試片塗佈 HMDS，以增加光阻與試片之黏著力，再利用旋轉塗佈的方式將 AZ5214 光阻塗佈於上。之後將試片放置於 100 下進行軟烤的動作，此軟烤時間為六十秒鐘。而軟烤後的試片利用曝光機定義出所需的圖形，經過 UV 光照射後，我們便可將試片置於 AZ4620MIF 顯影液中搖晃進行顯影。顯影完後的試片仍需置於 120 下一百二十秒鐘，以完成最後硬烤的動作。

顯影完後的光阻厚度經表面輪廓儀量測其厚度約為 2  $\mu$ m。最後為製作出 I shape 於 Si 基材上，我們使用清大貴儀中心的 inductively coupled plasma-reactive ion etching (ICP-RIE)於矽基材上製作出約 3  $\mu$ m 的 trench。最後進行 RCA 清洗步驟以利後續製程。

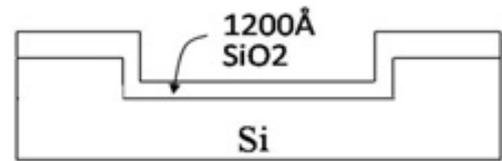
之後，我們利用交通大學奈米中心的 Oxidation and Diffusion furnaces 設備成長一層厚度為 1200Å 的 SiO<sub>2</sub>。此沉積層的目的為隔絕 Si 基材與之後將要製作於 SiO<sub>2</sub> 上的金屬導線，以避免進行通電測試時，電子流藉由矽之半導體基材而導通，同時亦可避免金屬線與 Si 基材進行反應，產生矽化物(silicide)造成金屬導線的毀壞。為了將電流導入

SnPb 合金薄膜中，我們將試片放置於電子槍蒸鍍機中沉積 Ti(1500Å)/Cu (4000Å)，製造

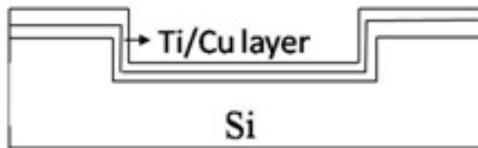
1. Lithography and ICP process



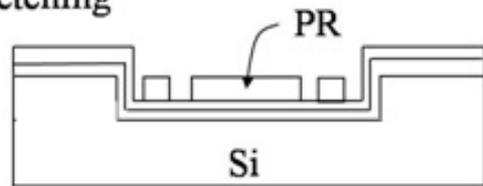
2. SiO<sub>2</sub> layer formation



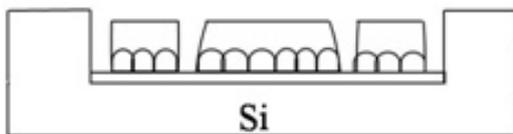
3. E-gun evaporation processes



4. Lithography for metal etching



5. Polish down



6. FIB process

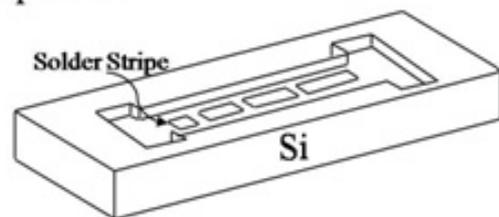


圖 1、製作流程圖。

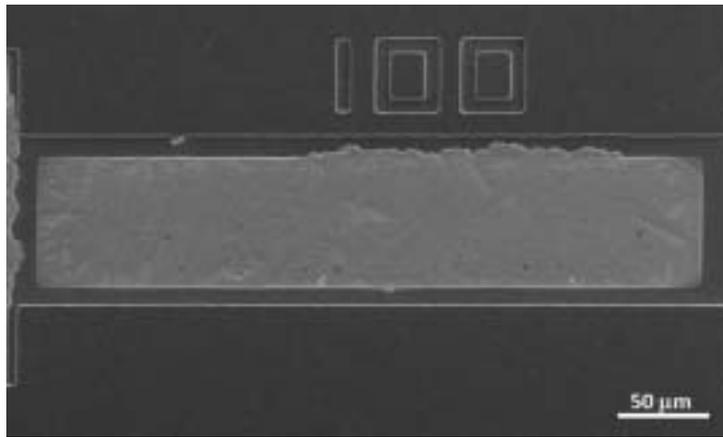


圖 2、拋光後之表面形貌圖。。

出金屬導線。之後再次利用微影蝕刻製程在 Cu 薄膜上定義出所需圖型，如 3.1 流程圖中的步驟 4 所示。爾後再利用  $\text{FeCl}_3$  與 D.I. water (1:200) 調配之蝕刻液，蝕刻出所需之銅薄膜圖型。

爾後將共晶錫鉛焊錫置於已定義出之銅薄膜上，以 210 在加熱板上迴錫四秒。為製作出平整的錫錫表面，我們使用拋光研磨方式製作出平整之錫錫表面如圖 2 所示。

## (2) 聚焦離子束(FIB)定義圖型與分析方法

為了定義出不同的錫鉛合金長度，我們使用 FIB 之離子束蝕刻技術製作出不同長度的 SnPb 錫錫，長度由左到右分別為 30、5、10、15、270 μm，如圖 3 所示。在此過程中，Sn 與 Cu 反應生成之  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  由於結構較錫鉛合金鋼硬且離子束對  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  化合物之 etching rate 相較錫鉛合金要低。因此在我們實驗的試片結構中  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  化合物無疑是一良好之 etching stop，而能保留住底部之導電 Ti 層，如圖 3(a)所示。圖 3(b)為經 FIB 蝕刻出 trench 內之表面形貌圖。在圖中我們不難發現經離子束蝕刻過後將殘留下一些似島狀的錫錫於其中。

試片初步完成後，為評估所需通入的電流量，我們使用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)，利用因探針與試片表面原子間作用力造成懸臂彈簧片偏轉所得之 3D 表面形貌結果，來計算出試片之平均厚度。之後再依據不同層如 SnPb、Ti 與 IMC 各

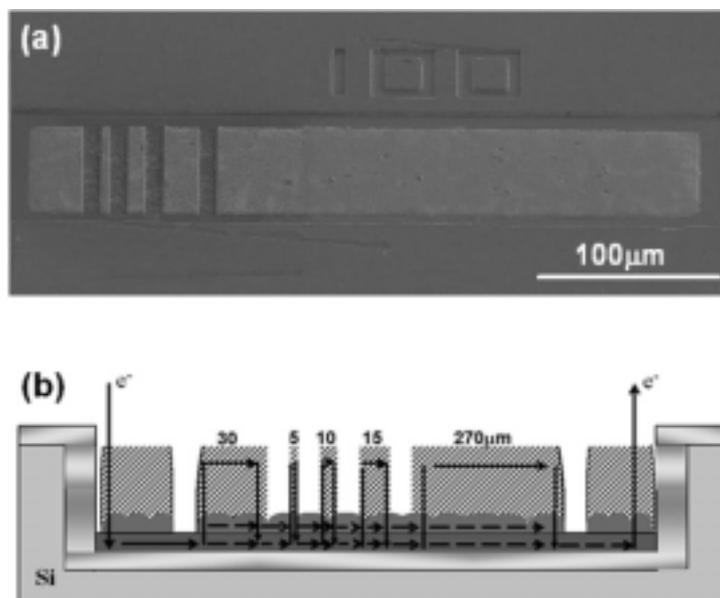


圖 3 (a)試片以 FIB 離子束蝕刻後之 SEM 圖。(b)試片經 FIB 離子束蝕刻後之剖面示意圖。

層之厚度利用並聯電路的方式求得通入之電流量與通入之電流密度，如圖 3(b)所示。

在通電過程中，我們將同時利用 SEM 與 BEI 影像來進行晶鬚生長情形觀測。為了深入了解複合晶鬚之成長方向與複合晶鬚成分，將使用 FIB 製作複合晶鬚之切片，利用 TEM 對切片進行觀察與分析。

## 結果與討論

### (1) 電遷移效應之影響

圖 4 為試片於 100 °C 下，經電流密度  $5 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>、105hrs 後之表面形貌圖。由圖 4(a)不難發現到，經通電過後於 SnPb 合金薄膜於陰極(cathode side)處有空洞(void)的形成。Yeh 於 2002 年發表的論文中指出，對於 Blech 結構而言，電流轉向流入上層薄膜線(stripe)處通常會有電流群聚(current crowding)的現象發生，此電流群聚處也常是孔洞較易形成的地方，這個結果也符合我們觀察到的實驗結果[1]。同時我們也發現於陽極處有凸起(hillock)形成。並且在錫鉛薄膜處的表面也開始出現晶鬚的生成，其大部份的晶鬚皆成長在 5、10、15 $\mu$ m 長的 solder stripe 處。圖 4(b)為圖(a)中 5 與 10 $\mu$ m 長之 stripe 局部放大圖。透過 BEI(Backscattered electron image)影像我們可以看到通電過後成長出來的晶鬚，大致上可區分為一般常見的錫晶鬚，與錫鉛成份位於同一晶鬚上的複合式晶鬚。

圖 4(c)為圖(a)中複合式晶鬚之 BEI 局部放大圖，在圖中可以發現在複合式晶鬚裡，大部份的晶鬚生長皆是先成長出鉛相部分的晶鬚，然後錫相之晶鬚才接續生長出。在先前對於晶鬚成長的研究中指出，晶鬚將會成長於錫表面氧化層較易破裂的地方(weak point)[2]。對於錫鉛合金表面而言，錫的表面會很快的在有氧的環境中生成表面氧化物，而鉛較不易有表面氧化物，因此推測這有可能為大部份複合式晶鬚皆由鉛鬚部份先成長，爾後錫相晶鬚接續成長的原因之一。

先前文獻中曾指出，由於錫鉛中鉛的添加有助於應力的吸收，因此鉛的添加會抑制晶鬚的生長[3]。在本實驗中，我們用current stressing當作驅動力，並且發現晶鬚生長。對於晶鬚成長的驅動力而言current stressing 遠大於因金屬界面化合物(IMC) 的形成所促使的壓縮應力。此外，在圖中我們也發現大部份的晶鬚成長處位於solder stripe邊界處(edge) 在2005年時，Boettinger等人在Sn、SnCu與SnPb合金實驗中發現，Sn與SnCu相較於SnPb易生長晶鬚，且SnCu合金又比Sn更容易成長晶鬚。同時Boettinger等亦發現生長晶鬚之Sn與SnCu合金皆具有柱狀晶粒(columnar grain)結構，而對SnPb合金而言，其微結構為等軸狀晶粒結構(equi-axed grain structure)，此種等軸狀晶粒結構(equi-axed grain structure)相較於柱狀晶粒(columnar grain)結構受到壓縮應力時，較不易有正向作用力的生成，所以Sn與SnCu合金受微結構影響較容易產生晶鬚[4]。而在實驗結果中我們發現，SnPb合金經聚焦離子束(FIB)蝕刻過後，位於solder stripe邊界處(edge)會殘留一些似島狀的錫鉛在其中，而有一部份殘留錫鉛與solder stripe相連接，此連接之錫鉛為易生長晶鬚的柱狀微結構。因此，當外加電流在電遷移的影響下，在陽極處(anode side)會有一壓縮應力生成，對於經聚焦離子束(FIB)蝕刻過後與solder stripe相連接之殘留島狀的錫鉛而言，符合成長晶鬚之條件，所以我們假設此為複合晶鬚之成長原因之一。

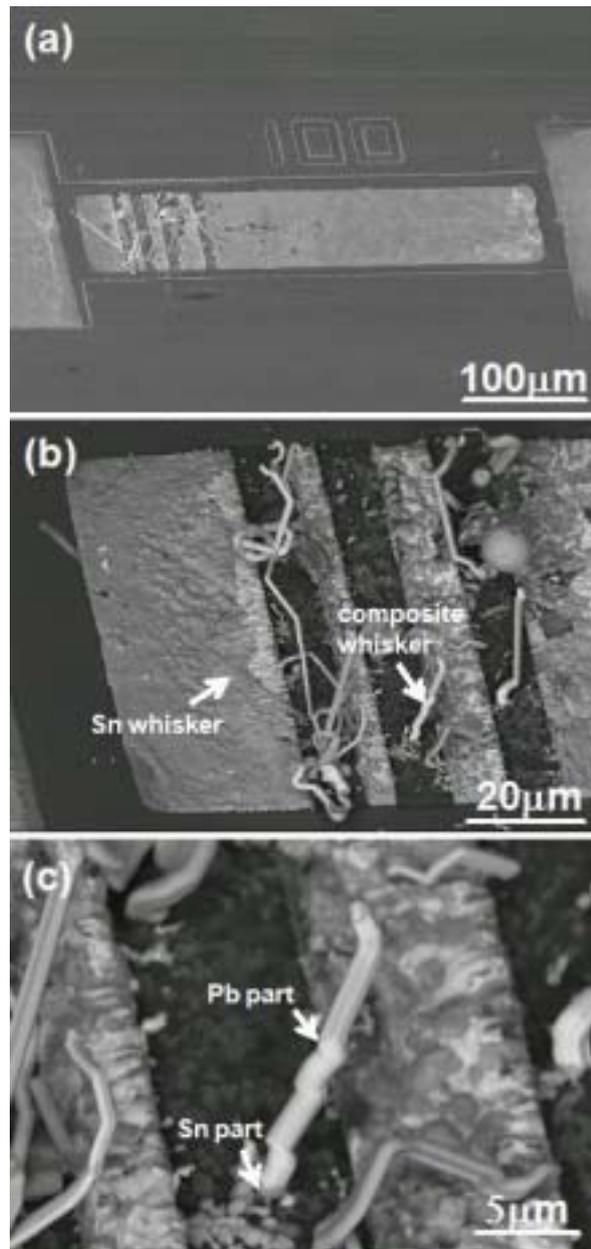


圖 4、(a)於 100 °C 下，電流密度  $5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  經 105hrs 後之 SEM 圖。(b)、(c)為圖(a)之 BEI 局部放大圖。。

## (2) 複合式晶鬚之形貌

圖 5 為經電流驅使成長之複合式晶鬚表面形貌之 BEI 影像。而圖 5(a)之 BEI 影像中我們可以很清楚的看出，複合式晶鬚中鉛成份部份是位於晶鬚之頂端，而位於較為底部之部份便開始出現錫相且底部甚至有錫鉛相共存的情形發生。

一般來說，晶鬚的典型直徑約為數個微米之間，並且能夠達到約幾個毫米的長度。錫晶鬚具有許多不同的形貌種類，最常見的為 Nodules、Kinks、Filament 等。在本實驗中，複合式晶鬚仍具有上述常見之錫晶鬚形貌，如圖 5(b)、(c)所示。其直徑約為  $0.2\ \mu\text{m}$ ，小於一般錫晶鬚之直徑。

## (3) 複合式晶鬚之分析

圖 6 為利用 FIB 進行複合式晶鬚之切片觀察情形。由圖 6(b)複合式 SnPb 晶鬚截面之 SEM 影像，我們可以發現長出複合式晶鬚之 seed 原本便存在著富錫相與富鉛相 SnPb 合金成份。表 1 為圖 7 複合式晶鬚 TEM 切片之 EDS 結果，由成分分析結果發現於起初成長之晶鬚應為鉛鬚，且於 point 1 此點成分分析中並無測出錫之成分。圖 7 為圖 6 製作 TEM 試片之 TEM 影像。由圖中我們可以發現，在複合式晶鬚中仍有錫與鉛之交界部份，透過 EDS 分析可知於交界處的錫鉛成份並不固定於共晶成分，而是錫成份將會隨靠近著隨後成長出之錫相晶鬚而增加，如表 1 中 point 2、3 所示。而此複合式晶鬚之根部藉由 EDS 分析得知為錫銅之介面化合物。

如前述所示，在已發表的文獻中，純錫晶鬚的成長方向主要為  $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 210 \rangle$  與  $\langle 110 \rangle$  的方向成長[5,6]。但極少文獻中有分析鉛晶鬚之成長方向，甚至更無文獻報導過錫鉛之複合式晶鬚與其成長方向之分析結果。因此為了達到分析複合式晶鬚成長方向之目的，我們在實驗中除了利用FIB製作試片外，亦使用TEM進行繞射分析。為了能製作出錫鉛複合式晶鬚之富錫部份的TEM切片，我們利用玻璃針將晶鬚推倒後，使用FIB於複合式晶鬚之頂端，也就是鉛晶鬚部份鍍上Pt，如圖8(a)所示。之後再利用FIB之

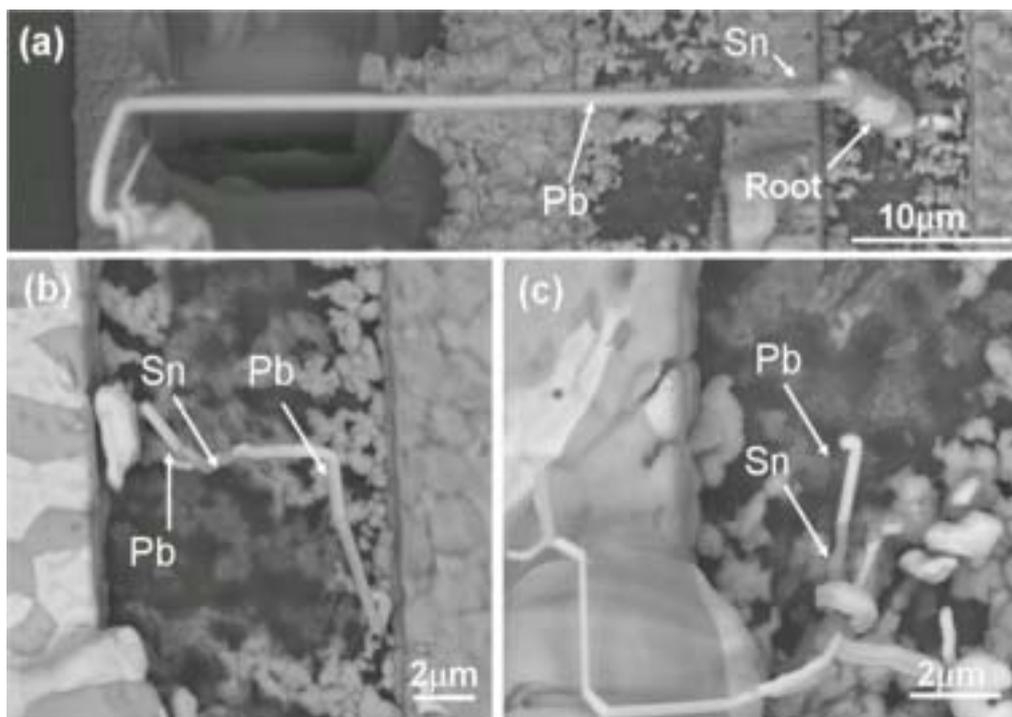


圖 5、經電流驅使成長之複合式晶鬚表面形貌之 BEI 影像。(a)鉛晶鬚內包含 Sn island。(b)、(c)為 kink type 之複合式晶鬚。

離子束製作出TEM試片，如圖8(b)所示。於圖8(b)中，經TEM繞射分析得知，錫鉛複合式晶鬚之鉛晶鬚部份主要仍是以單晶之結構存在，此現象如同於錫晶鬚一般。而在TEM影像中看到之如同晶界的紋路，應為製作出之試片過薄試片彎曲所造成的影像。同時由此電子束之繞射圖形分析可得知，鉛晶鬚之生長方向為 $[1\ 1\ 2]$ 。

在實驗結果中，我們也發現了錫鉛複合式晶鬚除了Nodules type的晶鬚外，仍有Kinks type之晶鬚存在，也就是說在晶鬚中可能包含二種不同成長方向，如圖9所示。為了更進一步鑑定鉛晶鬚之成長方向，我們選取其中一Kinks type之鉛晶鬚進行TEM分析，如圖10所示。圖10(a)為圖9中之TEM影像。經由EDS分析，此切片晶鬚成分為鉛。圖10(b)、(c)為圖10(a)中b、c點之繞射圖形。由繞射結果我們發現，在鉛晶鬚部份跟先前結果一致為一單晶結構。同時藉由b、c點繞射圖形得知其晶鬚成長方向分別為 $[1\ 1\ 2]$ 與 $[2\ \bar{1}\ 1]$ 。

在Nodules type之錫鉛複合式晶鬚分析中，我們選擇靠近根部之錫鉛複合式部份來進行分析，如圖11所示。圖11(a)中我們發現在Nodules type之錫鉛複合式晶鬚在靠近根部地方明顯地出現錫鉛交混的現象發生，尤其越靠近晶鬚之根部位置其混合現象便越加明顯。為了達到分析之目的，我們仍利用玻璃針小心地將此一錫鉛複合式晶鬚折斷置於一旁以利後續FIB之TEM試片製作。圖11(b)與(c)分別為截斷部位之傾斜52度與plane view之BEI影像。在此BIE中我們亦發現在複合式晶鬚中，其錫相部位似乎是鑲入鉛晶鬚中。而其錫相比例將隨靠近根部而提高。圖12(a)為圖11中複合式晶鬚之BIE橫截面影像。在圖12(a)中我們可以很明顯地看出錫相與鉛相是交錯存在於同一個複合式晶鬚內，且其錫相與鉛相的分佈似乎是沒有一定規則的散布其中。同時，我們也可以明顯地看出即使在同一個Nodules type之錫鉛複合式晶鬚中，對同樣皆是鉛相部份仍存在二種不同的晶粒(grain)結構，如圖12(a)中的b、c點部份所示。另外，我們亦使用TEM之繞射方法分析此二部份位於複合式晶鬚之鉛相的成長方向。圖12(b)、(c)為圖(a)中b、c點之繞射圖形。由此繞射分析得知，上述b、c點之成長方向分別為 $[1\ 1\ 0]$ 與 $[1\ \bar{1}\ 1]$ 。

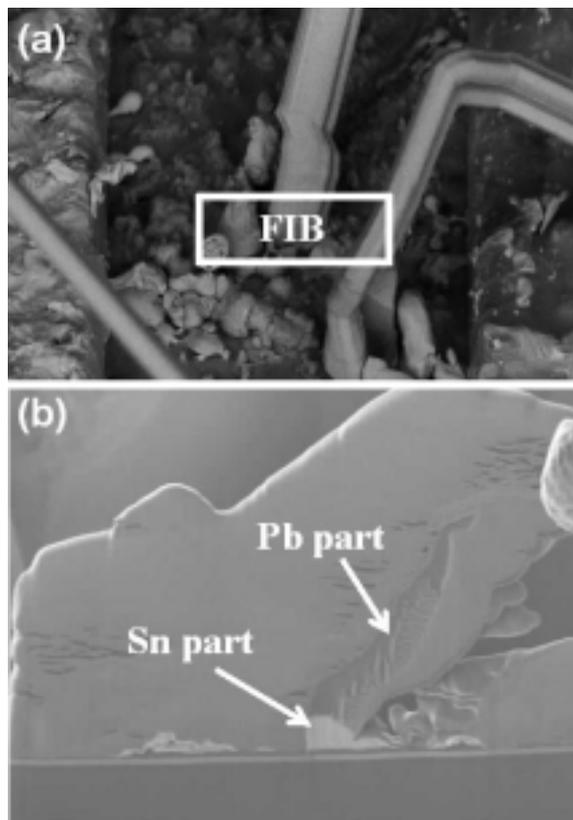


圖 6、(a)利用 FIB 進行複合式晶鬚之切片情形。(b)複合式晶鬚截面切片。

表 1、複合式晶鬚 TEM 切片之 EDS 結果。

	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5
Cu K	48.27	52.59	59.08	61.37	59.72
Pb M	51.73	38.05	18.33		
Sn L		9.36	22.60	38.63	40.28

[Unit :weight%]

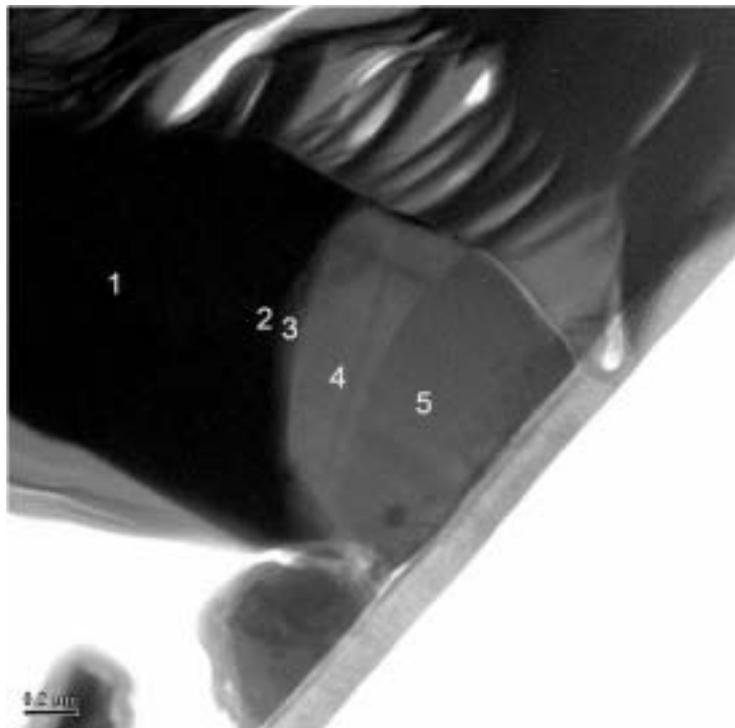


圖7、圖6之TEM影像。

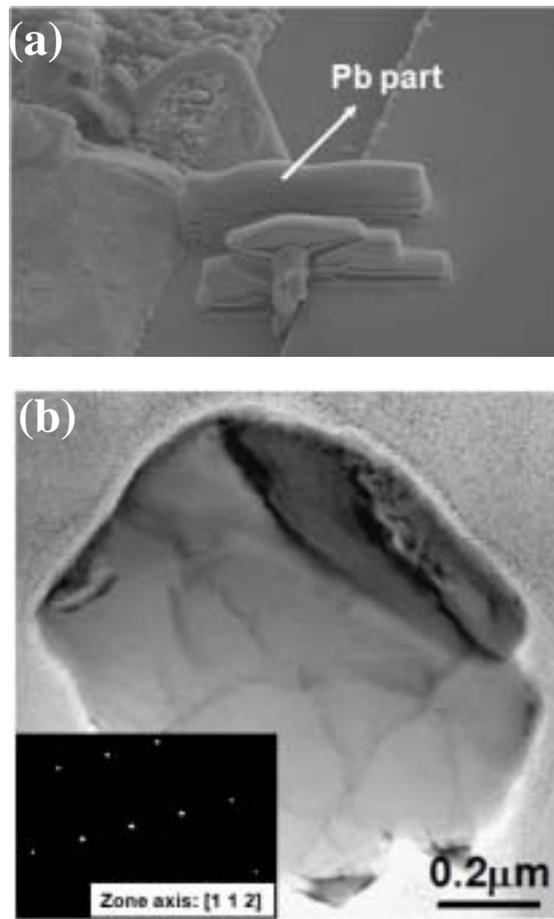


圖8、(a)複合式晶鬚經玻璃針推倒後，使用FIB鍍上Pt。(b)Pb Part截面之TEM影像與其電子束之繞射圖形。

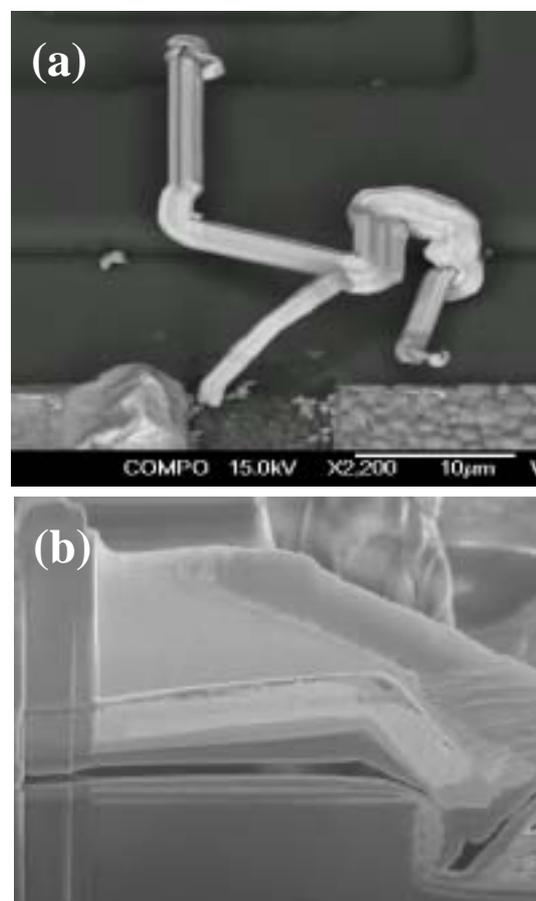


圖9、(a) Nodules type之晶鬚BEI影像。(b) Nodules type之TEM截面切片影像。

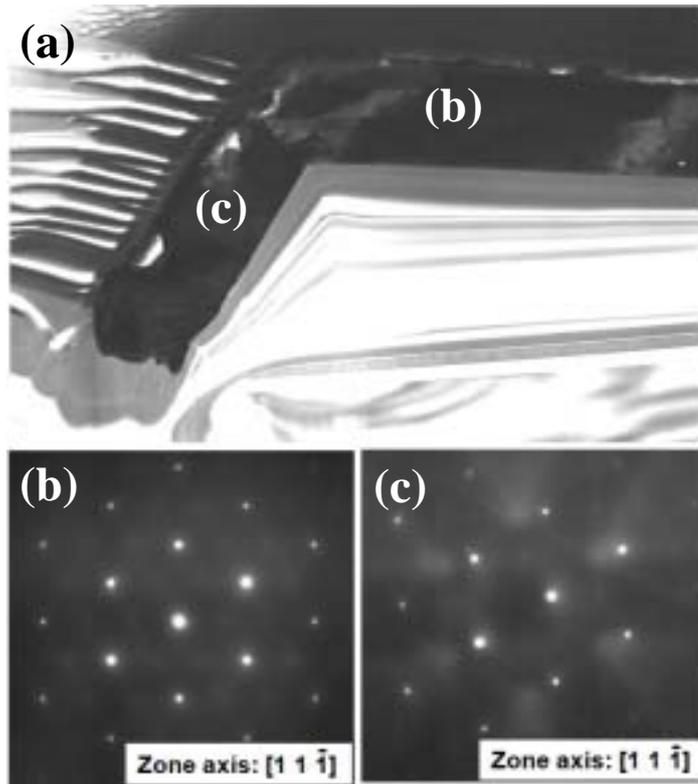


圖10、(a)為圖4-7中之TEM影像。(b)、(c) 為圖4-8(a)中b、c點之繞射圖形。

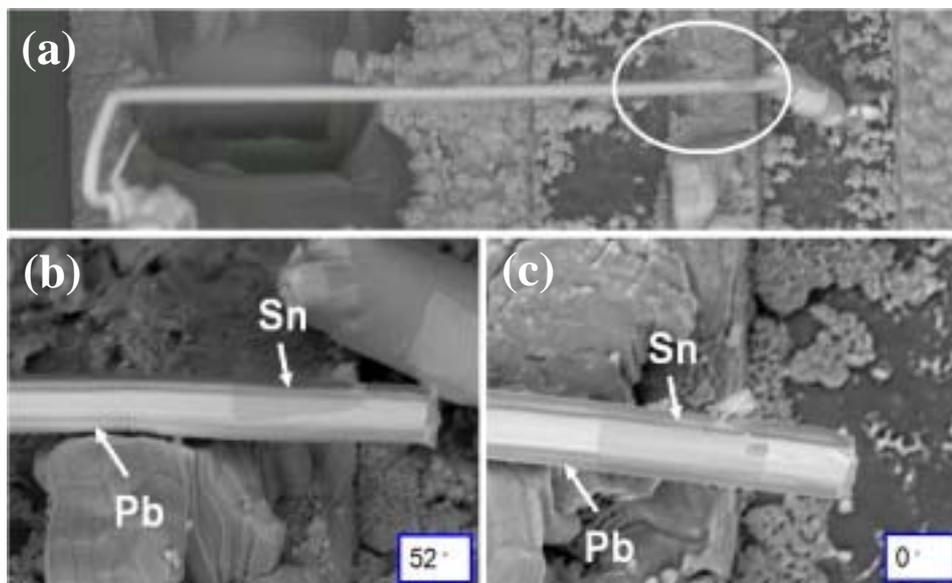


圖11、(a) 錫鉛複合式晶鬚Nodules type之BEI影像。(b)靠近根部之錫鉛複合部位之傾斜52度BEI影像。(c) 錫鉛複合部位之plane view BEI影像。

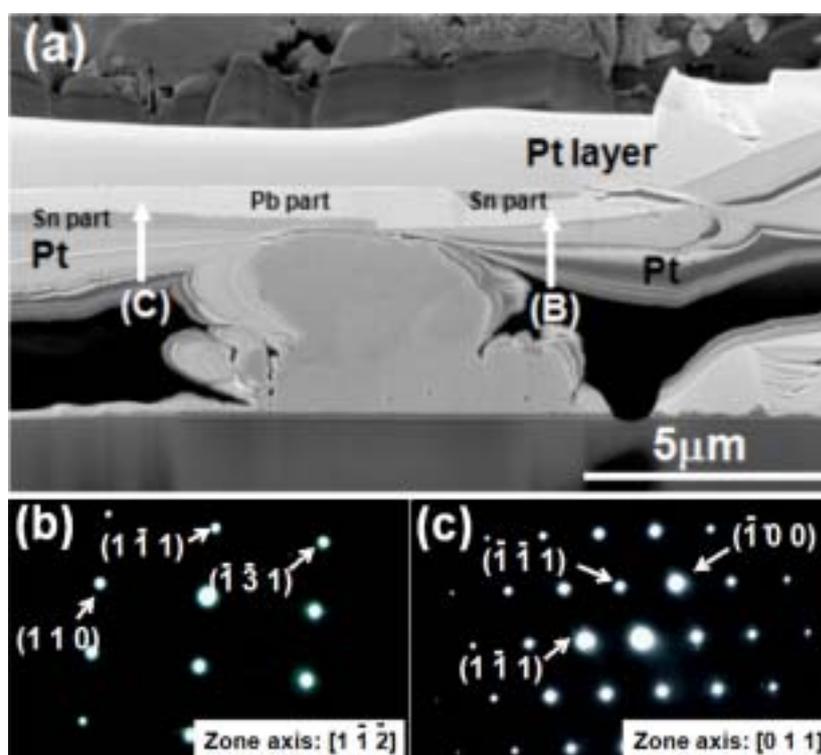


圖12、(a)為圖4-9中複合式晶鬚之BIE橫截面影像。(b)、(c)為圖(a)中b、c點之繞射圖形。

## 結論

在此首先感謝懇國科會能持資贊助本三年計畫，能使本研究計畫順利進行。而於本計畫第一年裡，我們成功地利用 Blech 結構同時配合聚焦離子束(Focus Ion Beam, FIB)製作出不同長度之共晶銲錫薄膜進行晶鬚成長之研究。在溫度 100 °C， $5 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> 經電流驅使下我們發現電遷移的現象同時存在於每個不同長度之共晶銲錫薄膜中，並且發現在不同長度之薄膜有不同的電遷移速率。

此外，我們亦發現在高電流密度的驅使下，即使在 100°C 的環境中仍然會有晶鬚成長的情形，由 TEM 與 FIB 的觀察分析中發現，成長出之晶鬚為錫鉛混合之複合式晶鬚。據推測其原因應為在高電流密度下會產生較高之壓縮應力，而此壓縮應力無法在這個溫度下完全釋放，因此導致複合式晶鬚之生成。然而，在低於  $5 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> 的電流密度下我們發現 hillock 的存在卻無發現晶鬚之成長。

藉由 SEM BEI 影像發現，成長出之複合式晶鬚大部分皆是先成長出富鉛相之晶鬚部份，然後出現富錫部份嵌入晶鬚，甚至有錫鉛交錯混合之現象發生，而越接近複合式晶鬚之根部，其富錫部份隨之增加。經 TEM 繞射圖形分析，錫鉛混合之複合式晶鬚對鉛部份之成長方向為 [1 1 2]、[2 -1 1]、[1 1 0] 與 [1 -1 1]。

## 參考文獻

1. Everett. C. C. Yeh, W. J. Choi, and K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 580 (2002).
2. K. N. Tu, *Phys. Rev. B*, **49**, 2030 (1994).
3. S. M. Arnold, *Plating Mag.*, **53**, 96 (1966).
4. W. J. Boettinger, C. E. Johnson, L. A. Bendersky, K. W. Moon, M. E. Williams, and G. R. Stafford, *Acta Mater.*, **53**, 5033 (2005).
5. R. H. Doremus, B. W. Robers, D. Turnbull, New York: John Wiley, 102 (1958).
6. R. B. Morris, W. Bonfield, *J. Scripta. Metall.*, **8**, 231 (1974).