

# 無電鍍鈷鎢磷與鎳磷薄膜之微觀結構對擴散阻障能力影響之研究

學生：黃努涵

指導教授：謝宗雍 博士

## 摘 要

本論文研究不同微觀結構之無電鍍鈷鎢磷 (Electroless Co (W,P)) 與鎳磷 (Electroless Ni (P)) 薄膜對銲錫 (Solder) 之擴散阻障性質及界面反應，以了解其應用於銅製程覆晶接合 (Flip-chip Bonding, FC) 之底部金屬化 (Under Bump Metallurgy, UBM) 之可行性。實驗先在預鍍鈦、銅的矽晶片上長成無電鍍Co(W,P) 或Ni(P)薄膜，藉由改變鍍液的溫度、pH值等條件製成不同磷含量之非晶 (Amorphous) 與複晶 (Polycrystalline) 等無電鍍層，接著鍍上錫銀銅 (Sn-3.0Ag-0.5Cu) 或共晶錫鉛 (37Pb-63Sn) 銲錫，經250°C、1小時之液態時效 (Liquid-state Aging) 與150°C、1000小時之固態時效 (Solid-state Aging) 後，再分析無電鍍層與銲錫之界面反應以了解其擴散阻障性質。經液態時效後，複晶Co(W,P) 與SnAgCu界面形成約5 μm厚之CoSn<sub>3</sub>介金屬化合物 (Intermetallic Compound, IMC)，且其隨熱處理時間增長而增厚，IMC與複晶Co(W,P)界面則出現富鎢層；在Co(W,P)為非晶時，介金屬相則球化 (Spallation) 進入銲錫區，IMC與非晶Co(W,P)界面則出現富磷層；在固態時效部分，複晶與非晶Co(W,P) 與SnAgCu界面均形成約2至3 μm厚之(Cu,Co)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>。在Ni(P)薄膜部分，無論其結構為何，經液態時效後其與PbSn界面均形成約2至3 μm厚之Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>介金屬相，但1小時後不再增厚；介金屬相與Ni(P)之間出現富磷層，磷的累積量與Ni(P)之原始磷含量有關。在固態時效之各種Ni(P)薄膜試片中亦見到類似結果。無論Co(W,P) 或Ni(P)薄膜結構為何，其阻擋銲錫的擴散均以犧牲型阻障層為主要機制，但以非晶結構之消耗率最慢，故為最理想之阻障層微觀結構。

# The Influence of Microstructures of Electroless Co(W,P) and Ni(P) Layers on the Diffusion Barrier Capability to Solder

Student : N.-H. Huang

Advisor : Dr. Tsung-Eong Hsieh

## Abstract

This work studies the diffusion barrier properties of electroless Co(W,P) and Ni(P) layers to lead-free SnAgCu or eutectic PbSn solder so as to explore their applicability to under bump metallurgy (UBM) for flip-chip Cu-ICs. First, Co(W,P) or Ni(P) layers with various phosphorous contents *i.e.*, the electroless layers with various microstructures including amorphous, or polycrystalline, was grown on the Si substrate coated with a Ti/Cu layer. After depositing the SnAgCu or PbSn solder, the samples were subjected to liquid-state aging at 250°C for 1 hr and solid-state aging at 150°C up to 1000 hrs, respectively. Interfacial reactions between electroless layers and solder were then analyzed and the diffusion barrier mechanism was discussed.

For the samples subjected to liquid-state aging, annealed at 250°C, about 5- $\mu\text{m}$  thick  $\text{CoSn}_3$  intermetallic compound (IMC) formed at SnAgCu/poly-Co(W,P) interface and its thickness increased with the time of aging treatment. A tungsten-rich (W-rich) layer formed in between IMC and poly-Co(W,P). As to the SnAgCu/amorphous-Co(W,P), the  $\text{CoSn}_3$  IMC spalled into the solder and a phosphorous-rich (P-rich) layer formed in between IMC and amorphous-Co(W,P). In the Co(W,P) samples subjected to solid-state aging, about 2~3  $\mu\text{m}$  thick  $(\text{Cu},\text{Co})_6\text{Sn}_5$  IMC formed at interface regardless of the microstructure of Co(W,P). In the case of Ni(P), about 2~3  $\mu\text{m}$   $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  IMC formed at PbSn/Ni(P) interface regardless of the microstructure of Ni(P) and aging test type. A P-rich layer was also observed in between IMC and Ni(P) and its phosphorous content was related to that in Ni(P) layer. Analytical results indicated that both Co(W,P) and Ni(P) mainly serve as the sacrificial type barrier; however, the amorphous layers the preliminary choice of diffusion barrier since it exhibited the slowest consumption rate in comparison with the polycrystalline layers.

## 致 謝

論文終於完成了，在寫論文的過程中受到很多人的幫助。首先，我要感謝我的指導教授謝宗雍教授，因為老師嚴謹的研究態度，使我在做研究上受益良多，且在生活上本來粗心大意的我，也改變不少；此外，在實驗過程中，老師指導我們實驗從頭做起，了解每一步驟的來龍去脈，使我對實驗有完整的了解，也培養我獨立完成一研究的能力，還有我的口試委員陳智教授和陳邦旭教授，感謝你們提醒我去思考之前遺漏的部分。

其次我要感謝一起做實驗的虹君學姊，因為有妳的大力幫助，實驗才能順利完成，這些一起做實驗，一起熬夜拼進度的研究生活我永遠不會忘記；以及實驗室的郁仁學長、泱儒學長、羅傑學長、賀昌學長和百樂學長，因為有你們，每回實驗遇到問題，都有在各領域專長的你們幫我解答，其中最感謝泱儒學長在試片分析上的協助；以及謹聰和子欽，謹聰的無厘頭和子欽的黑色幽默常常使得趕實驗沉重的壓力消去不少；還有二個活潑可愛的學妹玟娟和胤誠，因為有你們，實驗室增加很多歡笑。

最後要感謝我的家人，爸爸、媽媽、姊姊和弟弟，你們的支持一直是我最大的動力；還有阿達，謝謝你在實驗繁忙之虞，還要當我的外賣和計程車，真的很開心我終於畢業了！

# 目 錄

摘 要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目 錄.....	iv
圖目錄.....	vii
表目錄.....	ix
第一章 緒 論.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 銅製程簡介.....	3
2-2 封裝連線技術.....	5
2-2-1 電子封裝連線技術的發展.....	5
2-2-2 覆晶接合技術.....	5
2-2-3 錫鉛凸塊.....	6
2-2-4 擴散阻障層.....	7
2-3 無鉛鉛錫.....	9
2-4 錫-銀-銅(SnAgCu)無鉛鉛錫與鎳之界面反應.....	11
2-5 無電鍍技術.....	14
2-5-1 無電鍍液組成.....	14
2-6 無電鍍鈷鎢磷與鎳磷薄膜之反應機構.....	15
2-7 研究動機.....	17
第三章 實驗方法.....	18
3-1 實驗流程.....	18
3-1-1 清洗與製備基板.....	19
3-1-2 試片前處理.....	19

3-1-3 無電鍍 Co(W,P)與 Ni(P)薄膜.....	20
3-2 時效測試.....	21
3-2-1 液態時效測試.....	21
3-2-2 固態時效測試.....	22
3-3 量測與分析.....	22
3-3-1 反應界面形貌與成分分析.....	22
3-3-2 微觀結構與成分分析.....	22
3-3-3 X光繞射 (X-ray Diffraction, XRD) 分析.....	23
第四章 結果與討論.....	24
4-1 SnAgCu 與無電鍍 Co(W,P)的界面反應.....	26
4-1-1 液態時效測試.....	26
4-1-1-1 SnAgCu/複晶 Co(W,P).....	26
4-1-1-2 SnAgCu/非晶 Co(W,P).....	28
4-1-2 固態時效測試.....	31
4-1-2-1 SnAgCu/複晶 Co(W,P) .....	31
4-1-2-1 SnAgCu/非晶 Co(W,P) .....	32
4-1-3 Co(W,P)與SnAgCu反應之消耗速率的比較.....	33
4-2 PbSn 與無電鍍 Ni(P)的界面反應.....	35
4-2-1 初鍍之無電鍍 Ni(P)薄膜.....	35
4-2-2 液態時效測試.....	36
4-2-2-1 PbSn/複晶 Ni(P) .....	36
4-2-2-2 PbSn/非晶 Ni(P) .....	38
4-2-2-3 PbSn/非晶(高磷)Ni(P) .....	39
4-2-3 固態時效測試.....	40
4-2-3-1 PbSn/複晶 Ni(P) .....	40
4-2-3-2 PbSn/非晶 Ni(P) .....	41

4-2-3-3 PbSn/非晶(高磷)Ni(P) .....	43
4-2-4 Ni(P)薄膜在固態時效中的消耗速率.....	43
4-2-5 非晶結構的鎳磷薄膜之晶粒成長現象.....	44
第五章 結 論.....	47
第六章未來展望與研究.....	49
參考文獻.....	50



## 圖目錄

圖2-1. 閘極延遲及導線延遲與元件尺寸的關係圖.....	4
圖 2-2. 錫鉛凸塊之結構圖.....	7
圖 2-3. 四種類型之擴散阻障層示意圖.....	8
圖 2-4. 各種結晶構造之阻障層.....	9
圖 2-5. 銅-鎳-錫在 240°C 之成分比例.....	12
圖 2-6. 經 240°C, 時效 15 分鐘之 Sn-Ag-xCu 與鎳磷薄膜反應界面形貌.....	13
圖 2-7. 不同時效之鎳磷薄膜與 Sn-3.0Ag-0.5Cu 界面反應形貌.....	13
圖 3-1. 實驗流程圖.....	18
圖 3-2. 試片架構圖.....	19
圖 4-1. 鈷-錫二元合金相圖.....	24
圖 4-2. 銀-錫二元合金相圖.....	25
圖 4-3. 銅-錫二元合金相圖.....	25
圖 4-4. 經液態時效之 SnAgCu/複晶 Co(W,P) 介面形貌與 EDX 線元素掃描.....	26
圖 4-5. 經液態時效之 SnAgCu/複晶結構 Co(W,P) XTEM 影像.....	27
圖 4-6. 經液態時效之 SnAgCu/非晶 Co(W,P) 介面形貌與 EDX 線元素掃描.....	29
圖 4-7. 經液態時效之 SnAgCu/非晶 Co(W,P) 試片 XTEM 影像.....	30
圖 4-8. 液態時效之 SnAgCu/非晶 Co(W,P) 試片中, 球化之介金屬相.....	31
圖 4-9. 經固態時效之 SnAgCu/複晶 Co(W,P) 介面形貌與 EDX 線元素掃描.....	32
圖 4-10. 經固態時效之 SnAgCu/非晶 Co(W,P) 介面形貌與 EDX 線元素掃描.....	33
圖 4-11. 複晶及非晶 Co(W,P) 薄膜在 150°C 固態時效過程之消耗厚度變化.....	34
圖 4-12. 非晶 Co(W,P) 經 250°C, 40 分鐘液態時效之形貌.....	35
圖 4-13. 非晶(高磷)、非晶與複晶結構之無電鍍 Ni(P) 薄膜.....	36
圖 4-14. 無電鍍 Ni(P) 層析鍍厚度隨時間變化圖.....	36
圖 4-15. 經液態時效之 PbSn/複晶 Ni(P) 介面形貌與 EDX 線元素掃描.....	37

圖 4-16. 經液態時效之 PbSn/非晶 Ni(P)介面形貌與 EDX 線元素掃描.....	38
圖 4-17. 經液態時效之 PbSn/非晶(高磷)Ni(P)介面形貌與 EDX 線元素掃描.....	40
圖 4-18. 經固態時效之 PbSn/複晶 Ni(P)介面形貌與 EDX 線元素掃描.....	41
圖 4-19. 經固態時效之 PbSn/非晶 Ni(P)介面形貌與 EDX 線元素掃描.....	42
圖 4-20. 經固態時效之 PbSn/非晶 Ni(P)試片 XTEM 影像.....	42
圖 4-21. 固態時效之 PbSn/非晶(高磷)Ni(P)介面形貌與 EDX 線元素掃描.....	43
圖 4-22. 不同結構之 Ni(P)薄膜在固態時效之厚度消耗變化.....	44
圖 4-23. 非晶 Ni(P)薄膜經液態熱處理之 XRD 圖譜.....	45
圖 4-24. 銅-鎳二元合金相圖.....	45
圖 4-25. 鈦-鎳二元合金相圖.....	46
圖 4-26. 鎳-矽二元合金相圖.....	46





## 表目錄

表 2-1. 無鉛鉚錫的性質.....	11
表 3-1. 試片前處理之溶液組成的條件.....	20
表 3-2. 無電鍍 Co(W,P)鍍液成份.....	21
表 3-3. 不同結構之無電鍍 Ni(P)鍍液的成分.....	21
表 3-4. 錫蝕刻液配方.....	22

