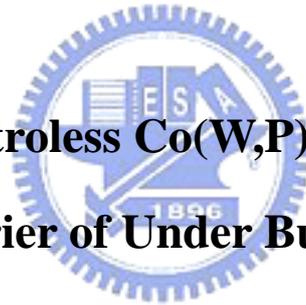


國立交通大學  
材料科學與工程學系  
碩士論文

無電鍍鈷鎢磷薄膜應用於凸塊底層金屬化之  
擴散阻障層之研究

**A Study of Electroless Co(W,P) Thin Film as the  
Diffusion Barrier of Under Bump Metallurgy**



學生姓名：吳文成 (W.C. Wu)

指導教授：謝宗雍 博士 (Dr. T.-E. Hsieh)

中華民國 95 年 8 月

無電鍍鈷錫磷薄膜應用於凸塊底層金屬化之擴散阻障層之研究

**A Study of Electroless Co(W,P) Thin Film as the Diffusion Barrier of  
Under Bump Metallurgy**

學生：吳文成

Student: W.C. Wu

指導教授：謝宗雍 博士

Advisor: Dr. T.-E. Hsieh

國立交通大學

材料科學與工程學系



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering  
College of Engineering  
National Chiao Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
in  
Materials Science and Engineering

August 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年八月

# 無電鍍鈷鎢磷薄膜應用於凸塊底層金屬化之擴散阻障層之研究

學生：吳文成

指導教授：謝宗雍 博士

國立交通大學 材料科學與工程學系

## 摘 要

本論文探討以無電鍍法 (Electroless Planting) 所沉積的鈷鎢磷 (Co(W,P)) 薄膜應用在錐錫底層金屬化 (Under Bump Metallurgy, UBM) 中之擴散阻障層 (Diffusion Barrier) 的可行性。實驗以預鍍鈦、銅兩層金屬薄膜的矽晶片基板模擬銅製程晶片，之後在基板表面沉積鈷鎢磷薄膜。實驗首先改變鍍液的 pH 值、離子濃度以及析鍍時間等變因，研究不同的鍍膜條件對鈷鎢磷薄膜成分、結構之影響；再將各種不同條件長成的無電鍍鈷鎢磷薄膜與錐錫施予液態時效 (Liquid-state Aging) 與固態時效 (Solid-state Aging) 測試，研究無電鍍鈷鎢磷薄膜應用在 UBM 層時，其與錐錫的合金化反應以及擴散阻擋之能力。

實驗結果顯示，當鍍液之 pH 值在 8.0 至 9.0 範圍內，鍍率有隨著 pH 值上升而降低的趨勢，但此同時增加鈷鎢磷薄膜中的磷含量、減少結晶程度與提升表面平整度。當鍍液 pH 值達到 8.6 以上，薄膜結構逐漸轉變為非晶質態 (Amorphous)，但在長時間析鍍後，由於鍍液中離子濃度的消耗造成磷含量降低，薄膜的結構終將轉變為多晶。與錐錫之液態與固態時效試驗顯示，鈷鎢磷薄膜與錐錫會生成針狀  $\text{CoSn}_2$  介金屬相，鈷鎢磷薄膜之消耗顯示其阻障行為類似犧牲型擴散阻障層 (Sacrificial Barrier)，而磷、鎢等元素填塞在奈米微晶晶界所發揮之阻障效果亦使鈷鎢磷薄膜具備填塞型阻障層 (Stuffed Barrier) 之行為；1 至 2 at.% 鎢的加入對於合金化反應的速率、擴散阻擋能力等有明顯助益，再加上它使薄膜對於銅原子的阻擋能力的提升，使用無電鍍鈷鎢磷薄膜為阻障層有助於提升銅製程晶片凸塊接點之長時間可靠度。

# **A Study of Electroless Co(W,P) Thin Film as the Diffusion Barrier of Under Bump Metallurgy**

Student: W.C. Wu

Advisor: Dr. T.-E. Hsieh

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

## **Abstract**

This work prepares electroless cobalt-tungsten-phosphorus (Co(W,P)) thin films to serve as the diffusion barrier of under bump metallurgy (UBM) for flip-chip Cu-ICs. The Si wafer pre-deposited with a Ti/Cu bi-layer to simulate the Cu-IC chips was adopted as the substrate for electroless Co(W,P) deposition. In the first part of the study, we varied the parameters of electroless deposition such as pH values, plating solution concentrations and deposition times so as to investigate their effects on the composition and crystal structure of Co(W,P) films. Liquid- and solid-state aging tests of eutectic PbSn solder/Co(W,P) samples were also carried out in order to characterize the evolution of intermetallic compounds (IMCs) at the interface and the diffusion barrier capability of the electroless Co(W,P) films.

Experimental results found that the deposited rate decreases with the pH values in the range of 8.0 to 9.0, however, it led to the increase of phosphorus content, the decrease of crystallinity and the improvement of surface flatness of Co(W,P) films. The Co(W,P) films became amorphous when pH values exceeded 8.6, but the film crystallinity increased when the plating solution was subjected to long-time usage due to the consumption of ionic components in the solution. The liquid- and solid-state

aging tests revealed the formation of needle-like  $\text{CoSn}_2$  phase at solder/ $\text{Co(W,P)}$  interface. The consumption of  $\text{Co(W,P)}$  films revealed they essentially served as the sacrificial diffusion barrier; however, the diffusion retardation by P and W elements residing in the grain boundaries of nanocrystals indicated the electroless  $\text{Co(W,P)}$  films are also stuffed barriers. About 1 to 2 *at.*% tungsten (W) in the  $\text{Co(W,P)}$  film further retarded the diffusion of Cu into  $\text{Co(W,P)}$  films and suppress the reaction rate with solder. For these reasons, the addition of W benefited the reliability of solder joints and electroless  $\text{Co(W,P)}$  films were one of ideal barrier layers in UBM of flip-chip Cu-ICs.



## 誌 謝

本篇論文的完成，首先要謝謝我的爸爸、媽媽以及大姊、二姊和三姊，你們一直以來的支持是我繼續努力的動力，僅將這一份小小成果獻給你們。

其次要感謝所有實驗室的學長姊、學弟妹。特別是虹君學姊對試片分析上的大力協助，使得我的實驗能夠順利地完成；以及羽筠學姊、慧婷學姊和同步輻射中心志謀學長、恆睿學長對於各種儀器設備的詳盡教導；姿萱學姊、怡靜學姊、工研院建鈞學長對於實驗方式上的指點；還有佳瑩、婉琪學妹、一超學長、賀昌學長的幫助和勉勵。

最後要感謝老師兩年來的指導。他指導我們實驗從頭做起，嚴謹地完成每一個步驟，儘可能讓我們了解實驗變因與結果的來龍去脈，而能對自己的研究有完整的概念。經過這些日子的學習與砥礪，使我成為更名符其實的「理工人」，知道如何獨立地去完成一項實驗研究，著實獲益良多。



# 目 錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	viii
表目錄.....	x
第一章 序論.....	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( Interconnection Technologies for Electronic Packaging ).....	5
2-2-1. 覆晶接合技術.....	7
2-2-2. 覆晶接合凸塊的結構與製作.....	8
2-2-3. 擴散阻障層.....	11
2-3. 無電鍍鎳磷合金在 UBM 之應用.....	12
2-4. 無電鍍鈷鎢磷薄膜.....	14
2-5. 無電鍍原理.....	16
2-5-1. 無電鍍鈷鎢磷化學反應.....	18
2-6. 研究動機.....	19
第三章 實驗方法.....	21
3-1. 無電鍍鈷鎢磷薄膜的製備.....	21
3-1-1. 基板製備與清洗.....	21
3-1-2. 試片前處理.....	21
3-1-3. 鍍液的配製與無電鍍方法.....	23

3-2. 鍍膜結構與成分分析.....	25
3-2-1. 鍍率的量測.....	25
3-2-2. pH 值的影響.....	26
3-2-3. 鎢酸鈉的影響.....	26
3-2-4. 鍍膜時間的影響.....	26
3-3. 與錒錫之合金反應測試.....	26
3-3-1. 液態時效試驗.....	27
3-3-2. 固態時效試驗.....	27
第四章 結果與討論.....	29
4-1. 前處理到薄膜的析鍍.....	29
4-1-1. 粗化處理.....	29
4-1-2. 敏化及活化處理.....	29
4-1-3. 鍍膜表面形貌與成分分析.....	31
4-2. pH 值的影響.....	33
4-2-1. 對鈷鎢磷薄膜成分的影響.....	33
4-2-2. 對鈷鎢磷薄膜結構的影響.....	33
4-2-3. 對鈷磷薄膜成分的影響.....	36
4-2-4. 對鈷磷薄膜結構的影響.....	37
4-2-5. 對鍍率之影響.....	38
4-2-6. 對薄膜表面粗糙度的影響.....	40
4-3. 鎢酸鈉的影響.....	42
4-3-1. 對薄膜成分的影響.....	42
4-3-2. 對鍍率之影響.....	43
4-4. 鍍膜時間的影響.....	44
4-4-1. 對試片表面形貌的影響.....	44
4-4-2. 磷含量 EDS 分析.....	46

4-5. 銻錫與無電鍍鈷鎢磷的合金反應.....	47
4-5-1. 液態時效試驗.....	47
4-5-2. 晶體結構對擴散阻擋能力之影響.....	51
4-5-3. 鎢對擴散阻障的影響.....	53
4-5-4. 薄膜的晶粒成長現象.....	54
4-5-5. 固態時效試驗.....	55
第五章 結論.....	59
未來研究與展望.....	61
參考文獻.....	62



## 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. 單、雙重「鑲嵌」製程.....	5
圖 2-3. 封裝的層次.....	6
圖 2-4. 三種連線方式的連線路徑比較.....	8
圖 2-5. 銲錫凸塊的結構.....	10
圖 2-6. 銲錫與基板間潤濕性的差異.....	10
圖 2-7. 四種擴散阻障層型式.....	12
圖 2-8. 銅-錫二元相圖.....	13
圖 2-9. 無電鍍鎳磷阻障層橫截面圖.....	14
圖 2-10. 擴散阻障層結構示意圖.....	15
圖 2-11. 三種擴散阻障層對銅原子的阻擋能力.....	16
圖 3-1. 無電鍍設備.....	25
圖 3-2. 銲錫合金反應試驗的試片結構.....	27
圖 3-3. 液態時效試驗設備.....	28
圖 4-1. 經粗化處理前與後之試片表面銅層形貌.....	29
圖 4-2. 敏化、活化處理後之試片表面形貌.....	30
圖 4-3. 試片表面催化完成後的 EDS 圖譜.....	30
圖 4-4. 鍍膜表面顆粒的形成.....	31
圖 4-5. 析鍍 5 分鐘、10 分鐘之鈷鎢磷薄膜表面.....	32
圖 4-6. 鍍膜（析鍍 10 分鐘）之 EDS 圖譜.....	32
圖 4-7. pH 值與鈷鎢磷薄膜成分的關係.....	34
圖 4-8. 薄膜 X-光繞射圖譜（pH = 8.6、90°C）.....	34
圖 4-9. 不同 pH 值製備之鈷鎢磷薄膜的 X-光繞射圖譜.....	35

圖 4-10. pH 值鈷磷薄膜成分的關係.....	36
圖 4-11. 不同 pH 值製備之鈷磷薄膜的 X-光繞射圖譜.....	37
圖 4-12. pH 值對鍍率之影響.....	39
圖 4-13. pH 值 = 8.0、8.5 與 9.0 的薄膜表面形貌(100×).....	40
圖 4-14. 不同緻密度薄膜的比較.....	42
圖 4-15. 鎢酸鈉含量對鈷鎢磷薄膜成份的影響.....	43
圖 4-16. 鎢酸鈉含量對鈷鎢磷薄膜鍍率的影響.....	44
圖 4-17. 析鍍時間與試片表面形貌.....	45
圖 4-18. 不同析鍍時間鍍層之 X-光繞射圖譜.....	46
圖 4-19. 不同鍍膜時間磷含量的變化.....	47
圖 4-20. 液態時效之 SEM 截面形貌.....	48
圖 4-21. 鈷-錫二元相圖.....	49
圖 4-22. 鈷-磷二元相圖.....	49
圖 4-23. 介金屬相分析的 EDS 圖譜.....	50
圖 4-24. 圖 4-20 之界面部份放大.....	50
圖 4-25. 圖 4-24 中富磷區的 EDS 分析圖譜.....	51
圖 4-26. SEM 橫截面圖及 EDS 元素線掃描分析圖譜(pH = 8.6).....	52
圖 4-27. SEM 橫截面圖及 EDS 元素線掃描分析圖譜(pH = 8.0).....	52
圖 4-28. 無電鍍鈷磷合金薄膜的液態時效試驗界面形貌.....	53
圖 4-29. 圖 4-28 中富磷區的 EDS 分析圖譜.....	54
圖 4-30. 250°C 不同時間熱處理之薄膜的 X-光繞射圖譜.....	55
圖 4-31. 150°C、200 小時的固態時效試驗後之 SEM.....	56
圖 4-32. 0~1000 小時 150°C 時效試片橫截面圖.....	57
圖 4-33. SEM 橫截面圖及 EDS 元素線掃描分析圖譜(1000 hrs, 150°C).....	58

## 表目錄

表 2-1. 常見的黏著層材料的種類與應用特性.....	10
表 2-2. 常見的擴散阻障材料的種類與應用特性.....	10
表 2-3. 各種擴散阻障層材料與其電阻.....	12
表 2-4. 常用還原劑的性質.....	17
表 3-1. 敏化與活化的條件.....	23
表 3-2. 無電鍍鈷鎢磷鍍液成分.....	24



# 第一章

## 序 論

由於電子產品輕薄短小化的潮流，周列式（Peripheral/Perimeter Array）的電路連線技術，打線接合（Wire Bonding，WB）與捲帶自動接合（Tape Automated Bonding，TAB），已逐漸被面列式（Area Array）、封裝效益（Packaging Efficiency）更高、電氣性質更佳、能容納更多集積數（I/O Count）的覆晶接合（Flip-chip Bonding，FC）所取代。近年來，產官學研各界紛紛投入研究開發覆晶接合與製程生產技術，各式各樣的覆晶接合技術亦被提出[1]；而銲錫底層金屬化（Under Bump Metallurgy，UBM）的製作方面，除了以往需要大型設備、用料昂貴的物理氣相蒸鍍法（Physical Vapor Deposition，PVD）外，也有了許多新的材料與製程選擇。

以無電鍍法製作銲錫底層金屬（UBM）結合電鍍銲錫是目前最具經濟優勢的凸塊製程技術，無電鍍法具有製程溫度低、大幅降低製程成本的優點，因此受到業界重視，例如，無電鍍鎳（Electroless Ni）已被廣泛應用於 UBM 中的擴散阻障層（Diffusion Barrier），功用是防止凸塊材料與底部的 IC 金屬導線產生合金化反應，鎳金屬不易與銲錫反應的特性亦是受到青睞的原因。

另一方面，在 IC 晶片的製作上線寬也從過去的 150、130 縮小到現在的 90 奈米（nm）甚至更為微小尺寸製程。為了解決元件密度變高，線路縮小後所造成的阻容遲滯效應（RC Delay），傳統的鋁導線製程已逐漸被銅導線製程所取代。然而銅原子在矽中的擴散係數極高（約  $10^{-4}$  至  $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$ ），為防止銅原子擴散進入晶片中造成破壞，導線與基材之間必需加入一層擴散阻障層。應用在銅製程與 UBM 的擴散阻障層的相同之處是，它們都必須能夠防止銅原子的擴散，如果使用在銅製程中的阻障層同時也能使用在銲錫球覆晶接合之中，對使用覆晶接合之銅晶片製程的簡化將有助益。

無電鍍鈷 (Electroless Co) 是銅製程的擴散阻障層材料之一，在銅製程的應用中已被證實對銅與導線層間絕緣層 (Interlayer Dielectrics, ILD) 有優良的阻障能力，僅 30 nm 的厚度就能發揮擴散阻擋的效用，且片電阻 (Sheet Resistance) 低，階梯覆蓋性 (Step Coverage) 良好，具有取代鈮 (Ta)、氮化鈮 (TaN) 等阻障層材料的潛力[2]。敝實驗室曾研究無電鍍鈷磷 (Co(P)) 薄膜在 UBM 層擴散阻障層的應用，實驗結果證實無電鍍鈷磷薄膜能阻擋銲錫與銅的交互擴散[3]；既往的研究[4-6]亦顯示，薄膜中含有鎢 (W) 時能夠進一步提升它的熱性質和擴散阻擋能力，故本論文研究無電鍍鈷鎢磷薄膜對銲錫與銅的擴散阻障能力。

實驗先針對鍍液的 pH 值、鍍液離子濃度以及鍍膜時間等實驗變數對無電鍍鈷鎢磷薄膜結構的影響進行探討；再研究各種不同條件的無電鍍鈷薄膜與銲錫之液態時效與固態時效反應，以了解無電鍍鈷鎢磷薄膜應用在 UBM 層時，其與銲錫的合金化反應以及擴散障阻之能力。



## 第二章

### 文獻回顧

#### 2-1. 銅製程簡介

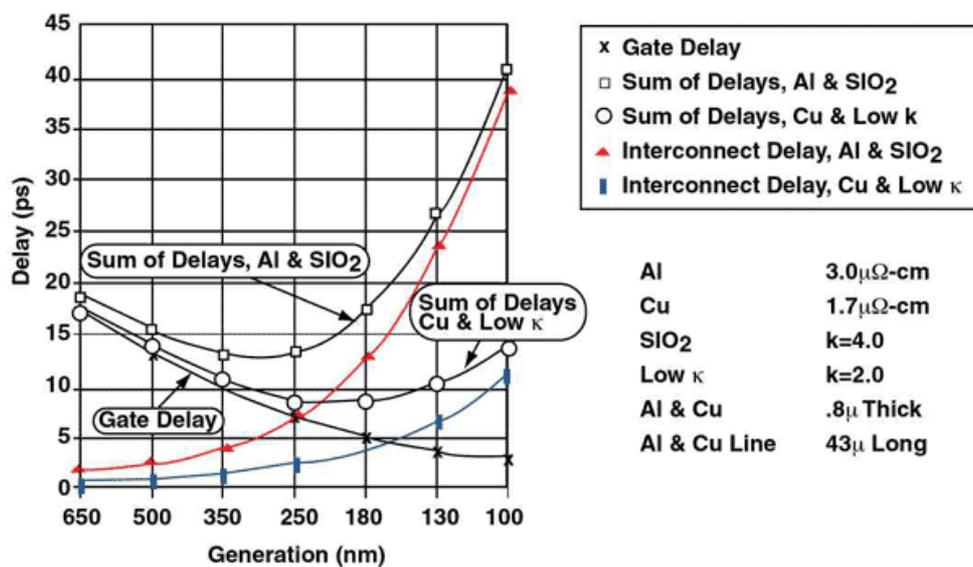
爲了達成電子產品輕薄短小的市場趨勢，積體電路（Integrated Circuit，IC）製造廠商致力於提高元件的集積度（Integrated Density），除了縮小線寬與間距外，又在製程設計上將連線架構作垂直發展，使用多層金屬連接導線的設計，以便在提高晶片之中電晶體（Transistor）元件的密度。

但是高密度的線路結構也引發了新的問題：由於導線的電阻（ $R$ ）與其截面積成反比，因此線寬縮小同時提高了導線的電阻；而線路緊密的貼近，則增加了連線間的電容（ $C$ ）；電阻電容乘積（ $RC$ ）值的提高意味著訊號的延遲（Delay）增加，使得訊號傳遞的速度減慢，這個現象被稱爲阻容遲滯效應（ $RC$  Delay）。如圖 2-1 所示，隨著元件集積度的增加，訊號在導線間傳遞的延遲（Interconnect Delay）將會高於閘極延遲（Gate Delay）而成爲影響元件時脈（Clock Speed）的瓶頸。對於這個問題目前有兩個解決方法：第一，使用介電常數（Dielectric Constant）更低的材料作爲導線間絕緣層（ILD）以降低電容；第二，使用電阻係數（Resistivity）更低的金屬製作導線。過去積體電路以鋁做爲導線的材料，因爲鋁具有容易沉積、蝕刻，與相對低的電阻係數（ $3.1 \mu\Omega\text{-cm}$ ）等優點。而爲了抑制阻容遲滯效應，以電阻係數更低的銅（電阻係數 =  $1.7 \mu\Omega\text{-cm}$ ）取代傳統的鋁及以介電常數低於氧化矽（ $\text{SiO}_2$ ）的絕緣材料來製作元件中的傳導結構是當今積體電路製程的重要研究題目。

以銅做爲導線的製程技術被稱爲「銅製程」。這項技術首先由 IBM 公司提出，也被稱爲「嵌鑲」（Damascene）技術，其與傳統的鋁導線製程有別。基本的銅導線「嵌鑲」製程步驟爲：先以微影成像技術（Photolithography）定義出導孔（Via）位置，再使用物理氣相蒸鍍法（PVD）或電化學沉積法將銅材填入導孔之中，然後以化學機械研磨（Chemical Mechanical Polishing，CMP）除去多餘的金屬。IC 晶片採取銅製程後訊號傳遞速度更快更穩定，效能可提高 30 至 40% 之多；而銅的抗電致遷移（Electromigration，EM）能力亦較鋁爲優（銅的抗電

致遷移活化能約為 0.97 eV，鋁約為 0.62 eV)，且銅的熔點與機械強度均高於鋁，這些優點使銅導線在相同的環境條件下能夠承受更高的電流密度，減少斷路發生的可能，相對地使晶片的可靠度提高。

### CONTRIBUTIONS TO RC DELAY FROM INTERCONNECTS AND GATES



Source: National Technology Roadmap

25236A

圖 2-1. 閘極延遲及導線延遲與元件尺寸的關係圖[7]。

銅製程雖然有許多優點，但在實際應用上卻仍有一些問題需要克服：

- (1) 氧化：銅的活性高，容易氧化，但不像鋁能夠在表面生長一層緻密氧化物防止內部繼續被氧化，因此製程相對的困難度增高。有許多避免銅氧化的製程方式已被提出，如在銅表面成長矽化物（Surface Silicides）[8]、銅合金化法（Copper Alloying）[9]等。
- (2) 化學蝕刻性：銅的鹵化物蒸氣壓較低，因此以乾蝕刻（Dry Etching）定義圖案（Pattern）時，其反應的副產物（By-product）無法揮發，造成蝕刻的困難。目前係利用蝕刻雙層介電層孔槽的「雙嵌鑲」（Dual Damascene）技術，同時搭配 CMP 平坦化技術來簡化製程[10~11]。
- (3) 黏著性：銅與介電絕緣層之間的黏著性不佳，因此在兩者之間必須再加入一層薄膜來改善其黏著性。
- (4) 擴散：銅原子非常容易擴散進入二氧化矽與矽晶片（銅在矽中的擴散係

數約為  $10^{-4}$ 至  $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$ ), 造成元件的電性劣化。銅原子的擴散對晶片造成的影響有兩個方面：對二氧化矽介電層而言，出現在二氧化矽結構中的金屬雜質將使結構中產生疊差 (Stacking Faults)，造成介電層漏電流 (Leakage Current) 增加以及崩潰電壓 (Breakdown Voltage) 的降低；對矽晶片本身來說，銅在矽中會形成深層雜質能階 (Deep-level Center)，深層能階將成為電子再結合中心 (Recombination Center)，它會捕捉電子，造成電子在傳導帶的停留時間 (Life Time) 減少[12]。而少數載子的停留時間減少將會使元件的反應時間延長，而損害元件的效能。

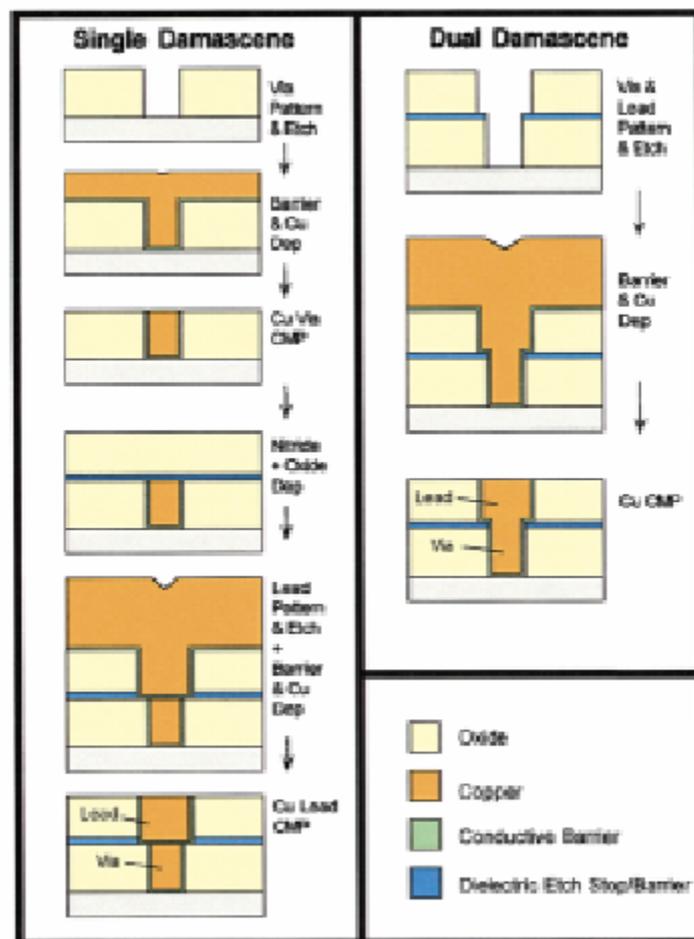


圖 2-2. 單、雙重「嵌鑲」製程[13]。

## 2-2. 封裝連線技術 (Interconnection Technologies for Electronic Packaging)

積體電路晶片製作完成後，必須和其它主被動元件結合以發揮它的功能。「將積體電路晶片與其它相關的電子元件共同組裝於一個連線架構之中，使它成爲一

個具有特定功能的產品」的過程，稱為電子封裝技術（Electronic Packaging Technology）。從積體電路晶片的黏結固定開始到產品的完成，電子封裝的製程技術可區分成四個層次（Level）[14]，第一層次係指將晶片黏結於一封裝殼體中並完成其中的電路連線與密封保護之製程（可分單晶片或多晶片組件）；第二層次封裝係指將第一層次封裝完成的元件組合於一電路卡（Card）上的製程；第三層次則指將數個電路板組合於一主機板上成為一次系統的製程；第四層次則為將數個次系統組合為一完整的電子產品的製程；第一到第三層次的封裝可參考圖 2-3。封裝的主要的目的如下[14~15]：

- (1) 電能傳遞：提供積體電路晶片與封裝間的電能傳遞，使 IC 晶片得以正常運作。
- (2) 訊號傳遞：將積體電路晶片和封裝基板之電路連接，並使組件間之電路訊號得以傳遞。
- (3) 散熱：積體電路晶片在操作時會放熱使溫度持續升高，因此封裝必須具有將熱能從晶片中散逸的能力。
- (4) 結構保護：封裝須能保護晶片，防止運送/處置過程中碰撞、摩擦等外力造成晶片受損，並防止晶片受到來自於環境中的微粒污染、化學物質、濕氣或腐蝕性氣體的侵入而發生破壞。

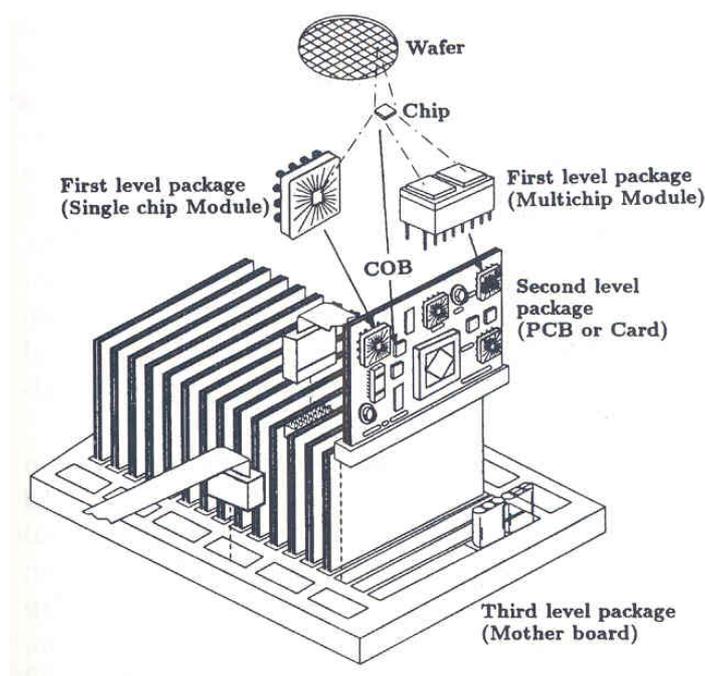


圖 2-3. 封裝的層次[1]。

封裝的程序自積體電路晶片由完整的晶圓上被切割 (Dicing) 後開始。首先將分割完成的晶片和封裝基板彼此牢固的結合，此步驟被稱為黏晶 (Die Attachment)，它同時也能提供晶片和封裝體間電絕緣以及晶片散熱至封裝體的路徑。接著必須將晶片與封裝基板的電路相連接，主要電路連線方法有打線接合 (WB)、捲帶自動接合 (TAB) 以及覆晶式接合 (FC) 等三種[14]：

- (1) 打線接合：打線接合製程仍是目前應用最廣的連線技術，製程方法是先將晶片固定於基板或導線架 (Leadframe) 上，再以超音波接合 (Ultrasonic Bonding)、熱壓接合 (Thermocompression Bonding) 或熱超音波接合 (Thermosonic Bonding) 等方式，將細金屬線打在晶片與基板或導線架上的錫墊 (Pad) 或引腳上形成電路連接。
- (2) 捲帶自動接合：於 1968 年由通用電氣 (GE) 公司提出，TAB 製程是先製作捲帶與接合凸塊 (Bump)，高分子捲帶之材料以聚亞醯胺 (Polyimide, PI) 為主要基材，捲帶上之金屬導線材料則以鍍金銅箔為主，凸塊一般長在晶片錫墊 (Pad) 上，材料以金 (Au) 最為常見；將凸塊化晶片與高分子捲帶上的導線以內引腳接合 (Inner Lead Bonding) 完成連接，再將完成接合的晶片截下，經整腳等步驟後與基板以外引腳接合 (Outer Lead Bonding) 完成電路連接。捲帶自動接合具有薄型封裝、引腳間距小且能提供高 I/O 數等優點，適用於重量輕、體積小之電子產品上，是目前液晶顯示器 (Liquid Crystal Displays, LCDs) 中之驅動晶片 (Driver IC) 最主要的電路連線技術。
- (3) 覆晶接合：以錫錫凸塊 (Solder Bump) 完成電路連線的覆晶接合是 IBM 公司在 1961 年所發展出來的連線技術，當時被稱為「控制崩潰晶片接合」 (Controlled Collapse Chip Connection, C4)。製程方法是先在晶片的錫墊上製作錫錫凸塊，另在基板上製作可供錫球潤濕 (Wetting) 附著的接點金屬化結構，然後將晶片翻轉，對準基板上的接點，以迴流 (Reflow) 熱處理使錫球熔融完成晶片與基板的接合。

### 2-2-1. 覆晶接合技術

自 IBM 發表 C4 技術之後，各種覆晶接合技術相繼被開發出來[1]，今日，此一技術泛指積體電路晶片以面向下 (Face-down) 的方式與基板接合的電路連

線技術。隨著 IC 製程的快速細微化，覆晶接合已有逐漸取代打線接合與捲帶式自動接合的驅勢，主要理由是它具有以下幾項優點：

- (1) 封裝效益高：覆晶式接合的接合凸塊分佈於晶片的底部，相較打線接合與捲帶式自動接合，覆晶接合所使用的基板面積更小，故封裝效益高，且能應用於更高密度的封裝連線製程。
- (2) 電性佳：使用覆晶接合可以大幅的縮短電路連線距離，不僅加快了訊號傳輸的速度，也減少了訊號傳遞路徑的電阻。除此之外，覆晶接合是以直線傳遞訊號（見圖 2-4），不會有彎曲的線路產生電感（ $L$ ）之虞。
- (3) 自動對位（Self Alignment）：在迴流過程中，熔融的鉛錫因為表面張力的關係會自行聚合成球狀，而由於液體的表面張力效應，會準確的對準預定位置。因此製程的誤差容許範圍較大，相對的製程良率也更高。
- (4) 高密度、高腳數之封裝：面列式的連線可以容納更多的 I/O 數，封裝晶片密度亦可增加，對產品功能之提升有助益。
- (5) 薄型化封裝：覆晶接合可以省略第一層次封裝，有助益減少封裝體積，並降低產品整體製程成本。

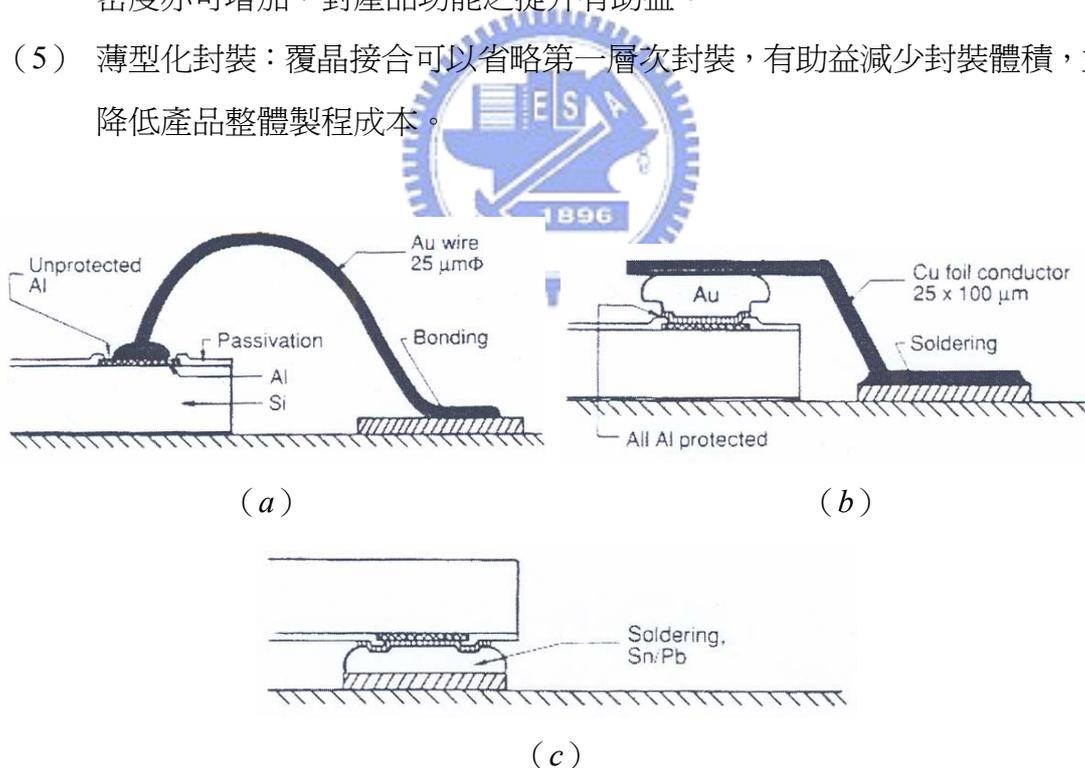


圖 2-4. 三種連線方式：(a) 打線接合；(b) 捲帶自動接合；(c) 覆晶接合的連線路徑比較[16]。

### 2-2-2. 覆晶接合凸塊的結構與製作

接合凸塊是覆晶接合中用來連結 IC 晶片與基板的路徑，鉛錫球 (Solder Ball)

是最常見的凸塊材料。錒錫凸塊的結構包括凸塊本體以及凸塊底層金屬化 (UBM) 兩個部分，見圖 2-5。製作凸塊時，須先在晶片表面製作一層提供保護並防止錒錫迴流時溢流的鈍化層 (Passivation Layer)，通常使用二氧化矽或耐高溫的高分子化合物，例如聚亞醯胺 (PI)；經光阻塗佈之後，以微影成像技術在錒墊上方定義出凸塊位置，再鍍上數層具有不同功能的金屬薄膜以製成底層金屬化 (UBM)。底層金屬化架構一般可區分為黏著層 (Adhesion Layer)、擴散阻障層 (Diffusion Barrier Layer)，以及潤濕層 (Wetting Layer) 或抗氧化層 (Anti-oxidation Layer) 等三個部分：

- (1) 黏著層：黏著層位於晶片金屬導線與擴散阻障層之間，它的功用是提高晶片上的電路金屬與 UBM 架構的黏著力。除此之外，黏結層與錒墊周圍的鈍化層也必須有良好的黏著性。表 2-1 是常見的黏著層材料[14]。
- (2) 擴散阻障層：擴散阻障層是為了防止晶片中的電路金屬與錒錫之間原子的相互擴散，以抑制脆性的介金屬化合物 (Intermetallic Compounds, IMCs) 及會成為破裂起始點的 Kirkendall 空孔 (Kirkendall Voids) 的形成，使凸塊接點的機械強度以及可靠度免於劣化。表 2-2 是常被使用的擴散阻障層材料[14]。
- (3) 潤濕與抗氧化層：錒錫在迴流步驟中會熔融成液態，和底部的基材發生交互作用。如圖 2-6 所示，若基材與錒錫間的作用力大於錒錫的表面張力，液態錒錫與基材之間的潤濕角 (Wetting Angle) 較小者，則潤濕性較佳。通常潤濕性好表示錒錫與基材表面容易發生合金反應，一般而言接點處結合較緊密，因此有時結構上會在錒錫底部加上一層金屬增加它的潤濕性，例如金 (Au)；同時潤濕層也有保護底部金屬不被氧化的功能，故又稱抗氧化層。

底層金屬化製作完成後，接著是凸塊的製作。凸塊的製作方式是將錒錫以蒸鍍法、電鍍法或是使用錒膏 (Solder Paste) 以網板印刷法 (Screen Printing)、鋼板印刷法 (Stencil Printing) 或點膠技術 (Dispensing) 等塗佈於晶片的錒墊之上，再使用迴流熱處理加熱到錒錫的熔點以上，液化的錒錫因為表面張力的效應而形成錒錫球；植入錒錫凸塊晶片與封裝基板完成對位，再施予二次迴流熱處理完成覆晶接合。晶片與基板之間一般會填充底膠 (Underfill)，以增加接合可靠度。

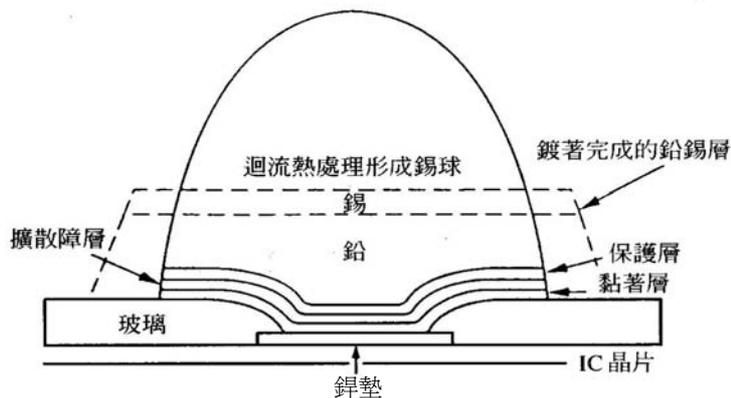


圖 2-5. 錫錫凸塊的結構[14]。

表 2-1. 常見的黏著層材料的種類與應用特性[14]。

金屬種類	熔點(°C)	鍍著溫度(°C)	鍍著方法	與鋁及氧化矽的黏著性	耐蝕性	選擇性蝕刻能力
鈦(Ti)	1720	1737	RH,EB,SP	極佳	極佳	佳
鉻(Cr)	1880	1397	RH,SP	極佳	普通	普通
鎳鉻(NiCr)	~1400	~1550	RH	極佳	佳	不良
鋁(Al)	660	1220	RH,EB,SP	極佳	不良	佳
鉬(Ta)	3000	3057	EB,SP	極佳	極佳	不良

(EB：電子束蒸鍍；RH：熱蒸鍍；SP：濺鍍)

表 2-2. 常見的擴散阻障材料的種類與應用特性[14]。

金屬種類	熔點(°C)	鍍著溫度(°C)	鍍著方法	擴散阻絕能力	耐蝕性	選擇性蝕刻能力
鉑(Pt)	1769	2097	EB,SP	佳	極佳	不良
鈀(Pd)	1552	1462	RH,EB,SP	佳	極佳	不良
鎳(Ni)	1453	1527	RH,EB,SP	極佳	佳	不良
銠(Rh)	1966	2037	EB,SP	佳	極佳	不良
銅(Cu)	1083	1260	RH,EB,SP	佳	佳	佳
鎢(W)	3380	3227	EB,SP	不良	佳	不良
鉬(Mo)	2620	2527	EB,SP	不良	普通	不良

(EB：電子束蒸鍍；RH：熱蒸鍍；SP：濺鍍)

$\theta$ ：潤濕角 (Wetting Angle)

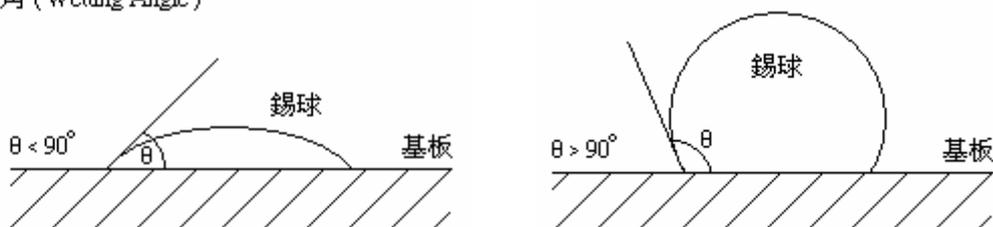


圖 2-6. 錫錫與基板間潤濕性的差異。

共晶錫鉛（63%錫-37%鉛）與高鉛錫鉛（5%錫-95%鉛）是錒錫凸塊最常見的材料，但是在環境保育的潮流下，會造成鉛污染的材料將被禁用，因此近年來有種種無鉛錒錫（Lead-free Solders）的研究，如錫-銀（Sn-Ag）、錫-銅（Sn-Cu）、錫-鉍（Sn-Bi）、錫-銻（Sn-Sb）、錫-鋅（Sn-Zn）等錒料[14]。

### 2-2-3. 擴散阻障層

如上節所述，銅晶片製程與覆晶接合皆須製備擴散阻障層，以防止原子交互擴散對晶片的損害。選擇擴散阻障層須考慮到它與上下兩方的元素皆不容易起反應、對上下兩種原子都有很低的擴散係數、與兩層材料都有良好的黏著性、低電阻、高熔點與高熱穩定性等；通常一種材料無法同時滿足這些特點，使用者需要視情況作取捨。擴散阻障層的類型依照 Marc-Aurele Nicolet 的分類可以分為四種 [17]：

- (1) 犧牲型阻障層（Sacrificial Barrier）：這類擴散阻障層材料會與上下兩種材料起化學反應而最終失去功效。為了達成阻擋的目的，鍍膜必須具有一定厚度，且必須在限制的溫度下操作，使阻障層與上下層反應速率小至足以撐過元件的壽命，才能達成保護元件的目的。
- (2) 鈍態型阻障層（Passive Barrier）：相對於犧牲型阻障層，鈍態型阻障層材料本身有很強的鍵結，化性較穩定，不易與導線或介電層發生反應。鈍態型阻障層是阻障層材料選擇上的理想類型。
- (3) 填塞型阻障層（Stuffed Barrier）：根據擴散理論，原子沿著晶界的擴散速率大於穿過晶粒的擴散速率，因此多晶材料並不適合作為擴散阻障層。但若加入某些成分在多晶結構中，使其在晶界部份析出，則可以形成晶界擴散的障礙；這類型的障礙層稱為填塞型擴散阻障層。
- (4) 非晶質阻障層（Amorphous Barrier）：由於晶界是物質擴散的快速途徑，因此不具有晶界的單晶結構與非晶質結構非常適合做為擴散障礙層。唯單晶成長非常不易，因此同樣不具有晶界的非晶質結構便成為選擇之一。

除了材料本身的性質之外，製程的方式也會影響到擴散阻障層的效果。常用在銅製程的擴散阻障層材料有鈿、氮化鈿等等，皆擁有良好的黏著性以及擴散阻擋能力，然而以 PVD 法製作的薄膜卻有階梯覆蓋性不佳的缺點。近年來以無電鍍法所製作的無電鍍鈿磷、無電鍍鈿鎢磷薄膜擁有階梯覆蓋性良好的特色，且鍍

膜均勻度佳、製程溫度低、耐高溫，電阻低於其他的阻障層材料，因此逐漸受到重視。不同材料的電阻係數比較列於表 2-3。

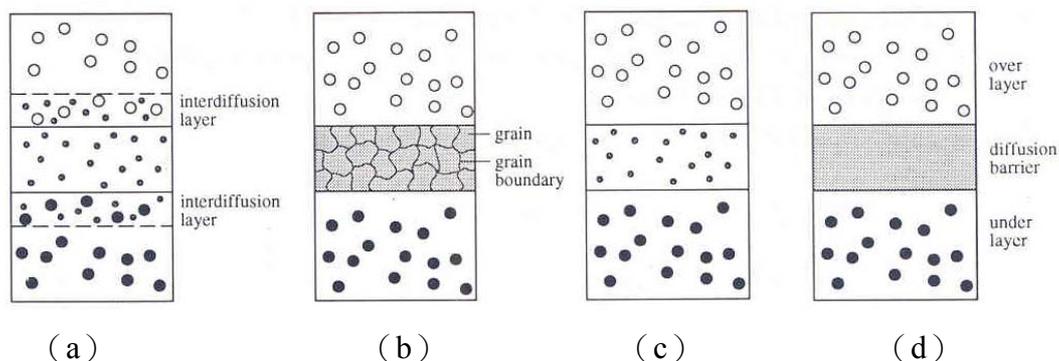


圖 2-7. 四種擴散阻障層型式：(a) 犧牲型擴散阻障層；(b) 填塞型擴散阻障層；(c) 鈍態型擴散阻障層；(d) 非晶質擴散阻障層[18]。

表 2-3. 各種擴散阻障層材料與其電阻。

擴散阻障層	製作方式	電阻係數
鉭 (Ta)	離子化金屬電漿 (IMP)	約 170 $\mu\Omega\text{-cm}$
氮化鉭 (TaN)	離子化金屬電漿 (IMP)	約 250 $\mu\Omega\text{-cm}$
氮化鈦 (TiN)	化學氣相蒸鍍法 (CVD)	約 130 $\mu\Omega\text{-cm}$
鎳磷 (Ni(P))	無電鍍	60 至 140 $\mu\Omega\text{-cm}$
鈷鎢磷 (Co(W,P))	無電鍍	20 至 120 $\mu\Omega\text{-cm}$

### 2-3. 無電鍍鎳磷合金在 UBM 之應用

在錒錫與基板直接接觸的情況下，熱處理時錒很容易藉著液相-固相反應或擴散的方式與其它金屬發生化學反應，形成一種或數種介金屬化合物 (IMCs)。IMCs的生成代表凸塊與基板發生潤溼反應，但是過量的IMCs卻會使凸塊接點的可靠度降低，這是由於IMCs是一種脆性的物質，且當它大量產生時常會伴隨在界面處出現因為擴散而形成的Kirkendall空孔，這些因素是破裂的起源，也造成錒錫接點的機械強度、疲勞強度等機械性質的劣化。圖 2-8 是銅-錒的二元相圖，在銅-錒二元系統中，錒鉛錒錒的迴流溫度 (250°C) 下錒與銅會產生  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$ 相) 與  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$ 相) 兩種介金屬相；鉛則不會和銅發生反應。 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 為貝殼狀結構，產生在靠近錒的界面； $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 為連續的薄膜結構，出現在靠近銅的一側。

應用在 UBM 的擴散阻障層材料需要考慮它是否容易與錒錒起反應。無電鍍

鎳磷合金是種被廣泛使用在抗腐蝕、耐磨損的鍍膜材料，而從 90 年代開始被應用在 UBM 擴散阻障層之中[19]。它被使用在 UBM 的原因為：(1) 無電鍍法不需要 PVD 或電鍍製程的設備且原料較便宜，能夠大幅降低製作成本，相對於其它製程方法而言具有一定的吸引力，它並擁有選擇性析鍍、鍍膜均勻度佳等優點，因此受到業界歡迎[20]；(2) 相對於其它材料如銅、鉻、鈮、鉑等過去被應用在擴散阻障層的金屬，鎳與錫發生反應的速率較為緩慢，而這個特性使得接點的可靠度提高[21]。

以次磷酸根為還原劑的無電鍍鎳薄膜中同樣含有磷原子，應用在UBM中的無電鍍鎳磷含量約在 7 至 9 wt.% (12 至 16 at.%)。使用無電鍍鎳做為UBM的擴散阻障層時，熱處理後鎳金屬與錫錒會反應形成 $Ni_3Sn_4$ 介金屬相[22]，因此鍍層需要有一定的厚度以保有長時間的阻擋效果，一般無電鍍鎳所使用的厚度約在 5 至 6  $\mu m$ [23]；另一方面，鎳與錒錒反應後，剩下的磷原子由於不會與錒錒發生反應而在界面處累積，形成一層高磷含量的區域 (P-rich Region)，高濃度的磷會與鎳形成另一種化合物 $Ni_3P$ [24]，使得界面處脆化，這些因素都會造成錒錒凸塊在長時間使用後可靠度降低 (界面反應實例參考圖 2-9)。

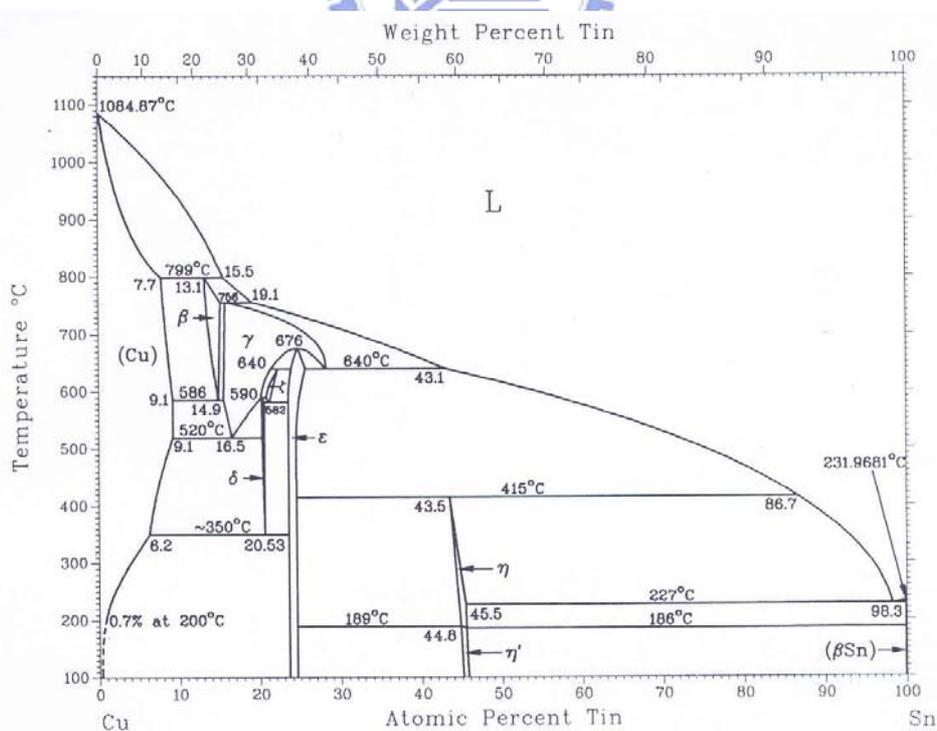


圖 2-8. 銅-錫二元相圖[25]。

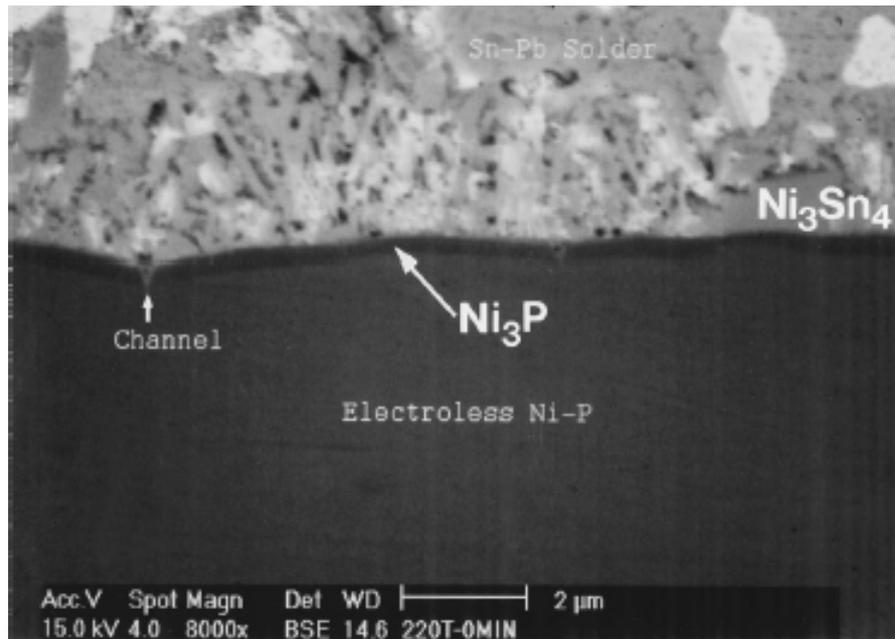


圖 2-9. 無電鍍鎳磷阻障層 220°C 迴流處理 30 秒後的橫截面結構[24]。

#### 2-4. 無電鍍鈷鎢磷薄膜

以晶體結構而言，擴散阻障層的結構可分為五種：單晶（Single Crystal）、孔隙柱狀複晶（Void-Columnar Poly-Crystal）、等軸柱狀複晶（Equiaxed Columnar Poly-Crystal）、奈米微晶（Nanocrystalline）與非晶質（Amorphous）結構，如圖 2-10 所示。由於晶界是快速擴散的途徑，因此等軸狀複晶結構的薄膜阻擋效果最差，而不具有晶界的單晶和非晶質結構的擴散阻擋能力較為高。然而單晶薄膜成長難度高，非晶質結構卻能夠藉由多元合金的 PVD 法或電化學沉積法達成；以電化學沉積法來說，薄膜的結構一般不是熱力學平衡的型態，因此容易產生非晶質的結構。

Hüller 等人研究發現，使用電化學方法沉積之鈷磷薄膜，當磷的含量高於 12 at. %時，薄膜將呈現出非晶質結構，薄膜中的磷原子含量是影響其結晶程度的主要因素[26]。以往這種材料多是因為鈷的鐵磁性而在磁記錄元件被研究，Paunovic 等人嘗試以無電鍍法製作鈷磷薄膜，以利用它非晶質結構與低電阻的特點，應用在銅製程的擴散阻障層中[27]。以無電鍍方式所沉積的鈷磷薄膜能藉由調整鍍液的成分與實驗條件，如 pH 值，來提高薄膜中磷的比例而減小晶粒粒徑，其能達到約 10 nm 以下的微晶結構甚至非晶質結構；加上磷在鈷中的溶解度極小，因此會沉積在晶界處，發揮填塞型擴散阻障層的效果[28]。無電鍍製程改善

了以往 PVD 法階梯覆蓋性不佳的缺點，鍍膜厚度均勻且製程溫度低；在擴散阻擋能力方面，O'Sullivan 等人的研究指出約 50 nm 的無電鍍鈷即可有效阻擋銅的擴散，而元件溫度達到 400°C 亦不劣化，極適合做為銅製程 IC 的擴散阻障層[29]。

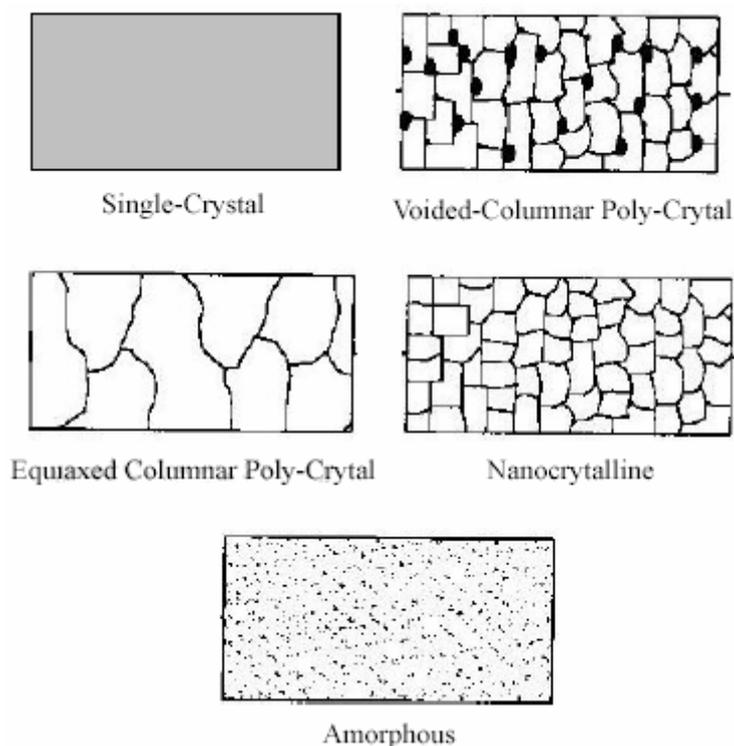


圖 2-10. 擴散阻障層的結構示意圖[3]。

另一方面，無電鍍鎳鎢磷合金薄膜的研究[30-31]顯示，在鎳磷合金薄膜中加入鎢有助於提升薄膜的熱穩定性和抗蝕性等物理性質，這個實驗結果引發 Shacham-Diamand 等人探討將鎢加入鈷磷合金中提升擴散阻障能力的可行性[4~6]。圖 2-11 為濺鍍鈷金屬、無電鍍鈷磷合金與無電鍍鈷鎢磷合金等三種擴散阻障層對於銅原子擴散阻擋能力的比較，經過 400°C 退火 8 小時後，以二次離子質譜儀 (Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS) 分析銅原子的擴散程度，發現鈷鎢磷合金具有最好的阻擋效果。另外，以無電鍍法所沉積的鈷晶體結構為六方晶系 (Hexagonal) 結構的  $\epsilon$  相，Shacham-Diamand 等人的實驗中也發現添加鎢能夠穩定  $\epsilon$  相，使  $\epsilon \rightarrow \alpha\text{-Co}$  (面心立方 (FCC) 結構的鈷) 的相轉移溫度從 80°C 提升至 500°C 以上[4]；而鈷鎢磷合金薄膜僅 30 nm 的厚度後就能夠展現有效的阻擋能力、溫度至 500°C 尚能發揮擴散阻障層的功用[5]；整體而言，無電鍍鈷

鎢磷比鈷磷合金為更良好的擴散阻障層。

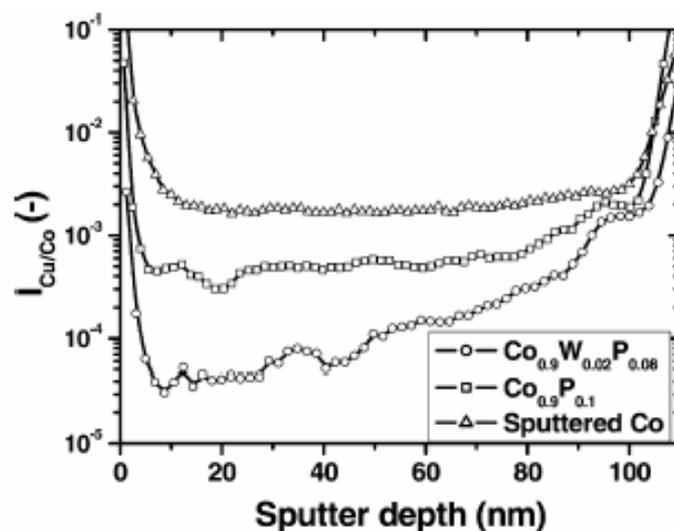
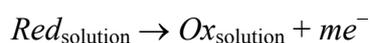
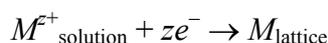


圖 2-11. 三種擴散阻障層：濺鍍鈷金屬、無電鍍鈷磷合金與無電鍍鈷鎢磷合金對銅原子的阻擋能力（SIMS 分析結果）[6]。

## 2-5. 無電鍍原理

無電鍍法也稱為自身催化鍍法（Autocatalytic Plating），是一種利用欲鍍物表面具備的催化能力，以氧化還原反應的原理，使金屬離子以金屬狀態在其表面析出的一種析鍍方式。在無電鍍過程中，鍍液中的還原劑（Reducing Agent）發生氧化反應釋放電子，使作為氧化劑（Oxidizing Agent）的金屬離子在欲鍍試片表面被還原成金屬原子，是一自發性反應，驅動力為兩者間的化學電位差。反應方程式可以用下列方程式來表示[32]：



其中 $M^{+}$ 代表溶液中欲鍍金屬離子， $Red$ 代表還原劑， $Ox$ 代表還原劑被氧化後的產物。

反應在配置好的鍍液中進行，鍍液中的成分包括[33-35]：

- (1) 金屬鹽：含有欲鍍金屬離子的鹽類。如無電鍍鍍反應的硫酸鎳（ $NiSO_4$ ），

和無電鍍鈷實驗所用的硫酸鈷 (CoSO<sub>4</sub>)。

- (2) 還原劑：電子的供應者。還原劑發生氧化反應放出電子，供給金屬離子還原成金屬。一般無電鍍常用的還原劑有甲醇 (HCOH)、二甲胺硼烷 (DMAB, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HN·BH<sub>3</sub>)、硼氫化鈉 (NaBH<sub>4</sub>)、以及次磷酸鹽 (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) 等等。其中次磷酸根擁有最高的還原電位，反應時會產生副產物磷。不同的還原劑特性列於表 2-4。

表 2-4. 常用還原劑的性質[36]。

還原劑	標準還原電位 ( $E^0(V)$ )	分子量 (g)	還原反應釋放電子數
次磷酸鈉	-1.57	88.03	2
甲醇	-1.11	30.03	2
硼氫化鈉	-1.37	37.84	8
二甲胺硼烷	-1.02	58.92	6

- (3) 緩衝劑 (Buffer Agents)：在無電鍍過程中，金屬離子被還原析出時化學反應的副產物會引起 pH 值的變動。加入緩衝劑可以避免 pH 值劇烈的變化，以維持鍍液的穩定及析鍍條件的一致。緩衝劑一般使用羥機乙酸 (Hydroxyacetic Acid)、羥機丙酸 (Hydroxypropionic Acid) 和檸檬酸 (Citric Acid) 等羧酸 (Hydroxy Acis) 或硼酸 (Boric Acid)、碳酸 (Carbonic Acid) 等無機酸的鹽類。
- (4) 錯合劑 (Complexing Agents)：在鹼性的鍍液中，有時金屬離子會與氫氧根產生不溶性的氫氧化物沉澱。錯合劑能和金屬離子產生錯化物，避免沉澱物的產生。某些緩衝劑如酒石酸 (Tartrate)、檸檬酸等同時擁有錯合劑的功用。
- (5) 促進劑 (Accelerator)：能促進析鍍速率提高，同時抑制氫氣的產生，改善金屬析出效率。硫化物 (Sulfide Compounds) 及氟化物 (Fluoride Compounds) 最常被使用，添加微量。
- (6) 安定劑 (Stabilizer)：在析鍍反應進行時，有些金屬微粒未能有效地吸附在試片表面，而這些具有催化能力的微小顆粒散佈在鍍液中會將造成金屬

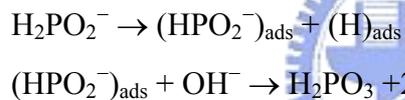
離子的自行消耗使鍍液提前分解。因此加入少量安定劑，如硫化物、氯化物(Chloride Compounds)、硫脲(Thiourea)、重金屬鹽類(Heavy Metal Salts)於鍍液中，它們將會吸附在這些微粒上，抑制試片表面以外的析出反應。

(7) 光澤劑(Brightener): 能夠減小沉積顆粒的粒徑，降低鍍膜表面的粗糙度，增加鍍膜表面的光亮度。光澤劑通常是界面活性劑(Surfactant)，添加量微小。

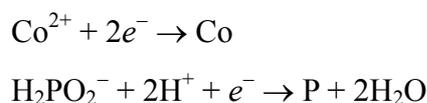
(8) pH 值調節劑: 能夠調整 pH 值，使反應能夠在適當的酸鹼度下執行，鹼性鍍液如氫氧化鈉(NaOH)、氫氧化鉀(KOH)等等。某些 pH 調節劑如氫氧化銨同時有錯合劑的作用。

### 2-5-1. 無電鍍鈷鎢磷化學反應

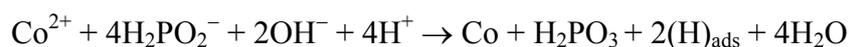
以次磷酸根為還原劑的鈷磷合金無電鍍反應，當到達反應溫度、酸鹼度且有催化表面時，次磷酸根將發生自身氧化還原反應，化學反應方程式如下[37]:



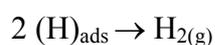
首先次磷酸根吸附在試片表面而與一個氫原子脫離，接著失去一個氫的次磷酸根發生氧化反應而產生次磷酸，同時釋放出電子，供給帶正電的鈷離子還原成金屬和次磷酸根的還原反應，即磷的生成反應。兩反應式可表示為:



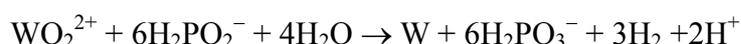
鈷磷合金的無電鍍總反應式為



附著在表面的氫氣則結合離開試片



鎢、鉬本身無法用電鍍或無電鍍法使金屬析出，但是它們可以和鐵族金屬鐵、鈷、鎳等一同析出，此現象被稱為共沉積（Codeposition）反應[38]。過去文獻指出共沉積反應的機制是在化學鍍浴中的 $\text{MoO}_4^{2-}$ 和 $\text{WO}_4^{2-}$ 等離子與鍍液中主要的金屬離子產生錯合物後被吸附在電極表面，再被鐵族金屬元素催化使得奈火金屬被還原析出，而此反應會和鐵族金屬的還原反應一同發生。另有研究推測鎢與檸檬酸所形成的錯合物在預鍍物體表面先行分解成 $\text{WO}_2^{2+}$ ，再被還原成金屬[39]，反應式為：



由上述方程式可以了解，無電鍍反應與鍍液各成分的濃度、pH 值息息相關。鍍液中的離子濃度影響到鍍膜中該元素的比例，其中磷的比例則直接影響到鍍膜的晶體結構；而 pH 值對於反應速率、成分比例以至於鍍膜結構均有影響。由方程式發現反應的生成物包括亞磷酸以及氫離子，因此反應過程中 pH 值不斷下降可以預期，故必須添加 pH 值調節劑加以控制，維持鍍膜結構與成分的一致。

## 2-6. 研究動機

以往的 UBM 製作方式大多採取 PVD 法，如電子束蒸鍍法（E-beam Evaporation）、磁控濺鍍法（Sputter）等等，近年來開始有以無電鍍法所製作的無電鍍鎳應用於 UBM。如同前文所提到的：兩種方法在比較之下，無電鍍法不需要 PVD 設備，且原料也較便宜，以價格的觀點而言是種經濟的製程方式。再加上它具有選擇性析鍍、鍍膜均勻性良好等優點，使得無電鍍法與 PVD、電鍍等方法相比佔有相當的優勢。

1998 年，IBM 公司的 O'Sullivan 等人的研究顯示無電鍍鈷磷薄膜應用在銅製程中，對於銅原子的擴散阻擋能力優於無電鍍鎳磷[29]，這個實驗結果使人聯想到無電鍍鈷在 UBM 的應用上是否也能展現比無電鍍鎳更優良的效果？由於銅製程是目前重要的晶片製程，應用在這裡的 UBM 擴散阻障層必須同時能夠阻擋銅原子和錒錫的擴散。對於銅而言，無電鍍鈷在銅製程上的研究已經證實它對銅原子具有優秀的阻擋能力。然而錒是種容易與其它金屬發生化學反應的元素，無電鍍鈷若要作為 UBM 的材料，尚必須研究鈷與錒錫的反應性問題。

過去以鈷做UBM的研究不多，Ratchev等人研究以純鈷作為UBM，發現鈷與錫會生成 $\text{CoSn}_2$ 化合物相，他們並發現以鈷做UBM時銲錫接點可靠度較高[40]。Magagnin等人嘗試以無電鍍鈷做為UBM之阻障層，經短時間的熱處理實驗判定無電鍍鈷也可以應用在UBM中[41]。本實驗室去年嘗試以無電鍍鈷磷製作UBM擴散阻障層[3]，針對無電鍍實驗所需要的基板、前處理方式做測試，也對無電鍍鈷磷合金的基本特性作探討，建立以這種材料製作UBM的基礎。

而本實驗的目的為延續先前的研究，並對過去未深入探討的電化學反應以及與介金屬相的生成做進一步的討論；同時應用 Shacham-Diamand 等人所提出在薄膜中加入鎢使得擴散阻擋能力提升的構想，嘗試對無電鍍鈷磷薄膜作改良，探討無電鍍鈷鎢磷合金在 UBM 應用的可行性。



## 第三章

### 實驗方法

#### 3-1. 無電鍍鈷鎢磷薄膜的製備

本實驗的目的為製備無電鍍鈷鎢磷合金薄膜，並對其作為擴散阻障層之基本特性進行探討。無電鍍合金薄膜的結構、成分會因為鍍液的溫度、pH 值以及鍍液中各種離子濃度的變化而有所不同。因此改變實驗條件，使鍍膜達到可獲得的最佳阻障品質為基本目標。另一方面，在無電鍍的過程中會產生活性顆粒散佈在鍍液中，甚至附著在燒杯表面。這些位置會造成無電鍍反應在鍍浴的任何部位發生，將嚴重地降低鍍液的壽命。如何將鍍液的使用壽命延長將在實驗步驟中說明。

##### 3-1-1. 基板製備與清洗

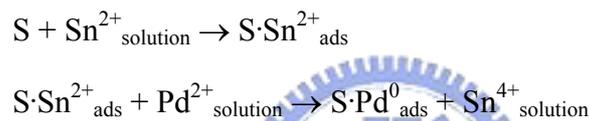
矽晶片首先依RCA步驟清洗，再用爐管以濕式氧化法（Wet Oxidation）在晶圓表面成長二氧化矽（ $\text{SiO}_2$ ）層。氧化完成的晶圓取出後分割成小片，在鍍膜之前可先依序使用「去離子水、丙酮、異丙醇、去離子水」浸泡，每個步驟五分鐘，並以超音波震盪器震動。清洗完的晶片用氮氣吹乾後放進真空腔內，以電子束蒸鍍法依序鍍上鈦、銅兩層薄膜；鈦是黏著層，而銅用以模擬銅導線。鍍好的試片取出後即可進行無電鍍。

##### 3-1-2. 試片前處理

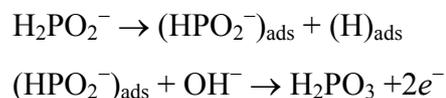
一般的試片表面不一定會能使無電鍍反應發生，試片前處理的目的就是為了使試片表面變成可以發生無電鍍沈積的活性表面。無電鍍鈷鎢磷試片有四種前處理方式：

- （1）使用 PVD 法預鍍一層鈷作為催化層。
- （2）以電鍍的方式預鍍一層鈷鎢磷合金薄膜作為催化層。

- (3) 預鍍一層銅作為催化層：銅本身是活化表面，因此不需要其它前處理的過程也能產生無電鍍反應；但因為銅對次磷酸鹽還原反應的催化性較差而使反應速率緩慢，文獻提出接一鉛線在銅表面可以加速反應之發生[4]。
- (4) 以敏化、活化的方式預鍍一層鈀作為催化層：將試片浸泡於氯化亞錫水溶液中數分鐘，這個步驟稱為敏化；之後將試片取出以氮氣吹乾，再浸入氯化鈀水溶液中一段時間取出，這個步驟稱為活化。這兩個步驟的原理是利用氯化亞錫在水中解離的亞錫離子 ( $\text{Sn}^{2+}$ ) 吸附在欲鍍試片表面（金屬或非金屬均可），再利用還原能力較強的亞錫離子將鈀離子 ( $\text{Pd}^{2+}$ ) 還原成金屬 ( $\text{Pd}^0$ )。反應方程式如下：



式中 S 代表試片表面 (Surface)。還原後的鈀金屬吸附在欲鍍試片表面，形成一層具有催化能力的鈀金屬層。此催化反應的原理是：在無電鍍液溫度超過某個範圍時，次磷酸根會變的很不穩定，容易釋出一個氫原子，鈷、鎳、鈀、鉑等金屬容易吸附氫原子，因此當它們出現在鍍液中時就會使次磷酸根的還原反應更容易進行：



鈀金屬層成為鈷鎳磷合金的成核位置，而藉由敏化與活化的前處理，原本非活性的試片表面即可進行無電鍍實驗。

在將鍍好的試片從真空腔中取出到進行前處理或浸鍍之間，表面的銅層可能會發生氧化，因此可先用 5 wt.% 的硫酸水溶液浸泡 30 秒，清除表面的氧

化物；這個步驟同時也有增加表面粗糙度，增加後續鍍膜的附著性的功用。敏化加活化的前處理方式對於試片位置的選擇性較低，它可以使試片的任何部分都成為反應的起點，如晶片的背面。這個特性也導致一個缺點：由於無電鍍鈷鎢磷合金與矽晶片或二氧化矽表面的附著性不佳，析出在這些地方的合金容易脫離試片表面而散佈在鍍液中，這些懸浮的顆粒就形成無電鍍反應的起始點，而使鍍液的使用壽命縮短。當遇到需要長時間析鍍的實驗時，鈀催化法就不太合適。

純銅表面的反應起始速率很慢，但是如果使用已鍍上一層無電鍍鈷的金屬鑷子夾著試片一同浸入鍍液中，則因為鈷的催化作用試片表面可以很快發生反應；使用這個方法也能同時避免鈀催化不均的情況，析鍍完成的試片表面也比鈀催化法更為光亮平坦。

表 3-1. 敏化與活化的條件。

步驟	成分	濃度	浸漬時間
敏化	氯化亞錫 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	10 g/L	5 分鐘
	鹽酸 (HCl)	40 ml/L	
活化	氯化鈀 ( $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	0.1 g/L	1 分鐘
	鹽酸 (HCl)	8 ml/L	

### 3-1-3. 鍍液的配製與無電鍍方法

將各個化合物依照表 3-2 的次序（由上到下）加入去離子水中溶解，若鍍液內溶質尚未完全溶解時不可加入下一種，否則將產生無法溶解的鈷鹽沉澱物使鍍液無法使用。此步驟可加熱增加溶解速率，但不可以磁石攪拌，避免未溶的金屬鹽刮傷燒杯。燒杯被刮傷的部份也會成為無電鍍反應的起始位置，使用完整無痕的容器是增加鍍液壽命的方法之一。

鍍液成分是以 Shacham-Diamand 等人的研究[4]為基礎再做調整，內容包括鈷鹽、還原劑次磷酸鹽、緩衝劑檸檬酸鈉、鎢鹽以及錯合劑硼酸。鍍液調配完成

後，用加熱器加熱到反應溫度，並使用氫氧化鉀水溶液調整溶液的 pH 值，必須注意的是添加速率不可太快，更不可直接加入氫氧化鉀顆粒，否則鍍液將立即分解。鍍液配製後，即可將試片浸入進行無電鍍。在反應過程中，由於亞磷酸以及氫離子的產生導致鍍液的 pH 值不斷下降，因此在實驗過程中須要不時加入氫氧化水溶液，以維持鍍液 pH 值的穩定；並以磁石攪拌，保持鍍液內各處的離子濃度一致。

表 3-2 無電鍍鈷鎢磷鍍液成分。

成分	濃度 (g/L)
硫酸鈷 ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	23
次磷酸鈉 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	18
檸檬酸鈉 ( $\text{Na}_3 \text{ Citrate}$ )	144
硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	31
鎢酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	10
pH 值	7.8 至 9.0

若使用上述直接鍍在銅表面的方式，當析鍍反應開始後，有時試片表面會附著氫氣泡無法消去，這個現象將會使鍍膜品質下降，因為有氣泡附著的部分沒有鍍到形成凹陷。此時可以將試片取出離開液面，待氣泡消去後再放入，反覆數次。最後再放入試片直到鍍到所需要的厚度為止，利用這個方法可以得到一個更光亮完整的試片表面。實驗做完後，將燒杯裝滿硫酸水溶液，先將附著在燒杯與磁石上的鈷溶解清除，再用去離子水洗淨，這些動作都會延長下次實驗時鍍液的使用時限。而若需要長時間析鍍，反應過程中偶爾需要將攪拌用的磁石取出，清除吸附在上面的鈷金屬再放入。

無電鍍製程所需的設備見圖 3-1，僅需要容器、加熱器、溫度計與 pH 計。設備簡單、製程容易是無電鍍法的優點。

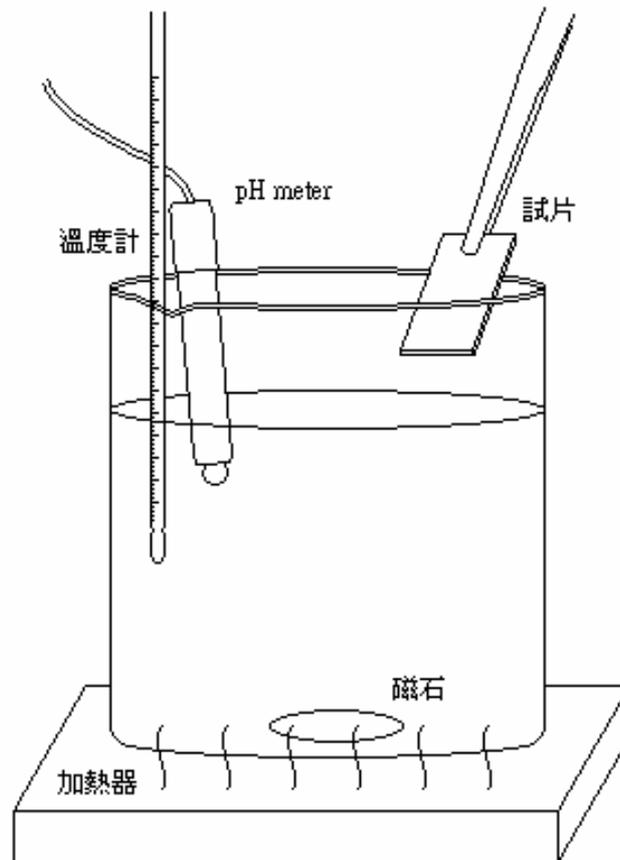


圖 3-1. 無電鍍設備。

### 3-2. 薄膜結構與成分分析

由於銅 (111) ( $2\theta = 43.470^\circ$ ) 與鈷 (0002) ( $2\theta = 44.762^\circ$ ) 的X-光繞射峰皆相當接近  $44^\circ$ ，為了避免造成分析上的困擾，所以用敏化與活化的方式直接催化矽晶片製作X-光繞射實驗的試片。將製作完成的試片，分別用X-光繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD, Mac Science M18XHF) 分析薄膜的結晶情況，其中光源為Cu- $K_\alpha$ ，波長為 0.154 nm。薄膜中各元素所佔的比例以能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDX, Oxford Inca Energy 300) 進行元素定量分析。

#### 3-2-1. 鍍率的量測

用不同條件所沉積的薄膜，經過冷鑲埋、研磨拋光後，利用場發式掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, JEOL

JSM-6500F) 拍攝橫截面影像，觀察薄膜的厚度。

### 3-2-2. pH 值的影響

由無電鍍反應方程式中可知，鍍液中 pH 值的改變對薄膜有相當程度的影響。藉由加入氫氧化鉀水溶液調整 pH 值，以 EDS、XRD 等儀器量測在不同 pH 值之下，薄膜的成分、晶體結構以及鍍率等性質的變化。

### 3-2-3. 鎢酸鈉的影響

改變鍍液中鎢酸鈉的添加量，測試鍍液含有不同的  $\text{WO}_4^{2-}$  濃度下，所沉積的薄膜性質的差異。

### 3-2-4. 鍍膜時間的影響

在無電鍍反應進行時，由於金屬離子不斷析出和還原劑的消耗，造成鍍液中離子濃度不停的在減少，也使得薄膜的成分改變。若薄膜中的磷因為還原劑的消耗而逐漸減少，則有可能長時間使用下的鍍液所鍍出來的薄膜有結晶之虞。因此製作改變鍍膜時間的試片，探討當鍍膜時間更長時薄膜會否開始結晶。

## 3-3. 與銲錫之合金反應試驗

測試鈷鎢磷合金薄膜與銲錫的合金化反應與擴散反應是重要的研究項目。試片的結構如圖 3-2 所示：先將矽晶圓以 RCA 步驟清洗，再以濕式氧化法在晶圓表面形成氧化層。氧化層之上以電子束蒸鍍的方式鍍上鈦、銅兩層金屬；鈦為黏結層，而銅層則是用來模擬銅導線。接著以無電鍍法沉積鈷鎢磷合金，完成後塗上共晶錫膏在試片上進行液態時效試驗，以及用電鍍法鍍上共晶錫鉛銲錫進行固態時效試驗。

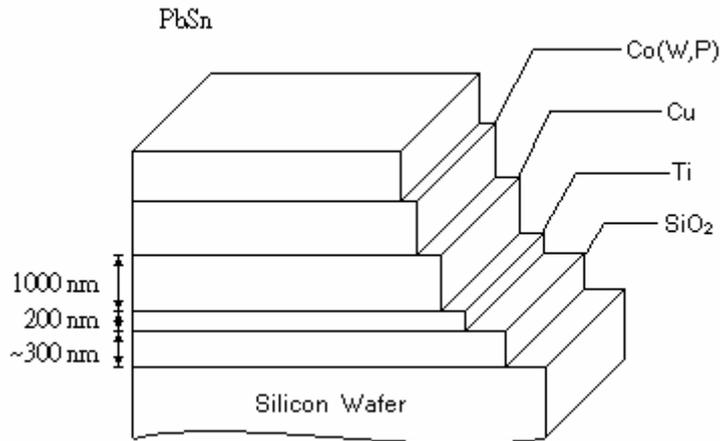


圖 3-2. 銻錫合金反應試驗的試片結構。

### 3-3-1. 液態時效試驗

液態時效試驗的目的在了解無電鍍鈷鎢磷與液態銻錫之反應。圖 3-3 所示為所使用的設備架構。試片放置在有兩處開孔的玻璃漏斗中，並通入氮氣避免試片氧化。系統以連結溫控器的加熱器作熱處理，將試片溫度提升至 250°C，放入試片停留 40 分鐘，再快速降至室溫取出試片。熱處理完畢的試片進行冷鑲埋，再將試片的截面研磨拋光。使用 SEM 觀察試片橫截面，以 EDS 作元素分析鑑定 IMC 種類與元素線掃描 (Element Line-scanning)，以了解垂直試片表面的成分變化。

### 3-3-2. 固態時效試驗

固態時效試驗之目的在了解銻錫與無電鍍鈷鎢磷之界面反應與形成之介金屬相種類。此一試驗使用電鍍的方式 (10 A.S.D. 鍍 6 分鐘) 鍍一層錫鉛銻錫在薄膜之上，試片先進行迴流消除銻錫中的缺陷，加熱到 200°C 後稍等約 30 秒後隨即冷卻到室溫。完成後再進行真空封管，以烘箱作長時間熱處理。封好的試片放入烘箱中以 150°C 持溫作 1000 小時之時效熱處理，每隔 200 小時取出一組試片做鑲埋、研磨拋光，再用 SEM 觀察 IMC 的生長情況，以及用 EDS 分析界面介金屬化合物的種類。

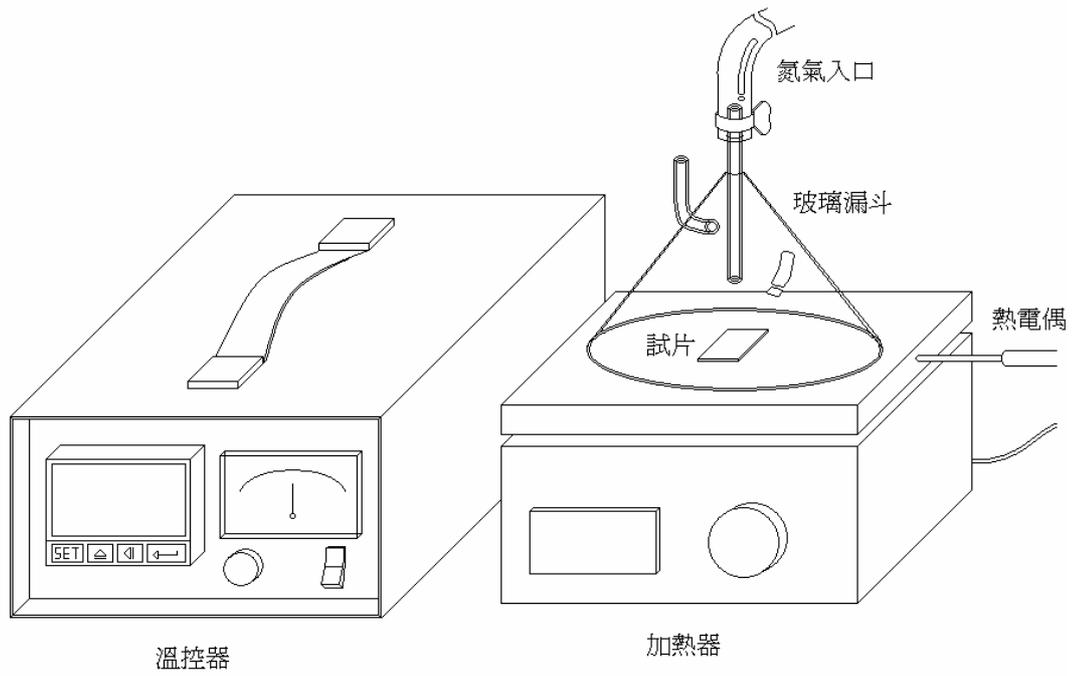


圖 3-3. 液態時效試驗設備。



## 第四章

### 結果與討論

#### 4-1. 前處理到薄膜的析鍍

##### 4-1-1. 粗化處理

圖 4-1 (a) 與 4-1 (b) 分別是試片表面銅層的原貌以及經過 5 wt.% 硫酸水溶液粗化 30 秒後的表面形貌，將圖 4-1 (a) 與圖 4-1 (b) 比較後可以看出經過粗化的試片晶粒影像較為明顯，類似經過蝕刻處理後的結果。

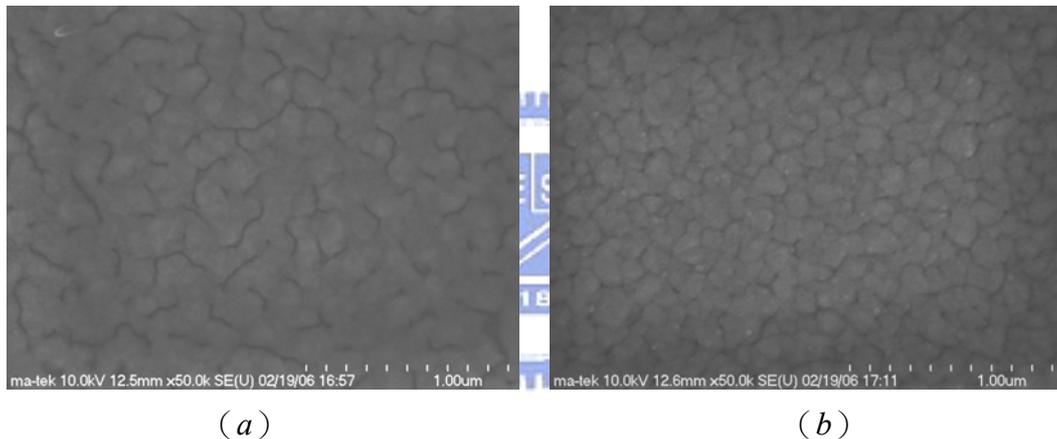


圖 4-1. 經粗化處理 (a) 前與 (b) 後之試片表面銅層形貌。

##### 4-1-2. 敏化及活化處理

試片以硫酸水溶液處理最主要的目的是清除銅表面的氧化物，完成後須立即進行敏化及活化處理，以免試片再度被氧化。圖 4-2 (a) 與 (b) 分別是敏化及活化處理完成後試片表面的 SEM 影像。試片經過氯化亞錫水溶液 ( $\text{SnCl}_{2(\text{aq})}$ ) 浸泡後， $\text{Sn}^{2+}$  以離子狀態吸附在試片表面，比較圖 4-1 (b) 與圖 4-2 (a) 可以看出試片表面經敏化後的變化。

敏化完成後，將試片從反應槽中取出後，先用去離子水沖洗殘留的敏化液，立即再浸入活化液中。活化的過程裡，氯化鈀水溶液 ( $\text{PdCl}_{2(\text{aq})}$ ) 中的  $\text{Pd}^{2+}$  被  $\text{Sn}^{2+}$

還原成金屬狀態沉積於銅表面，從外觀上能觀察到試片的顏色漸漸變暗；而微觀結構的影像也和試片表面形貌有明顯差異（圖 4-2 (b)）。前處理完成的試片使用 EDS 作元素分析可以觀測到鈀的訊號，其分析的結果如圖 4-3 所示。

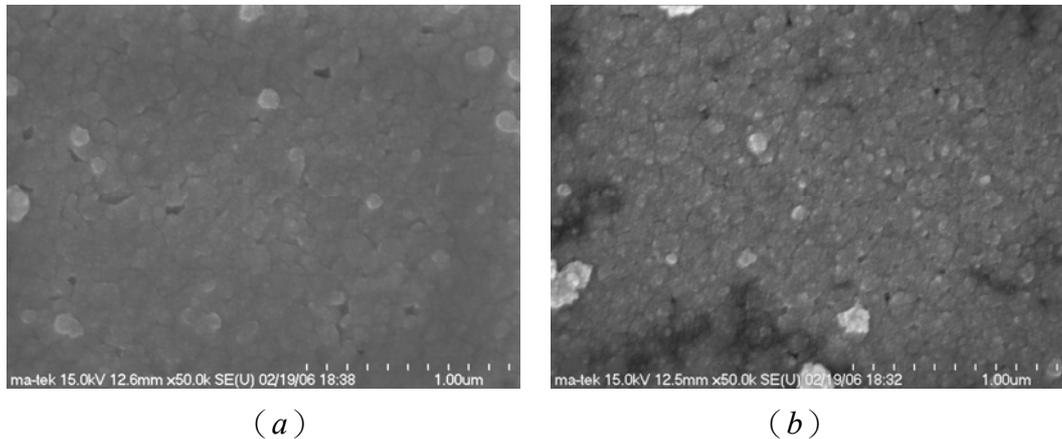


圖 4-2. (a) 敏化處理；(b) 活化處理後之試片表面形貌。

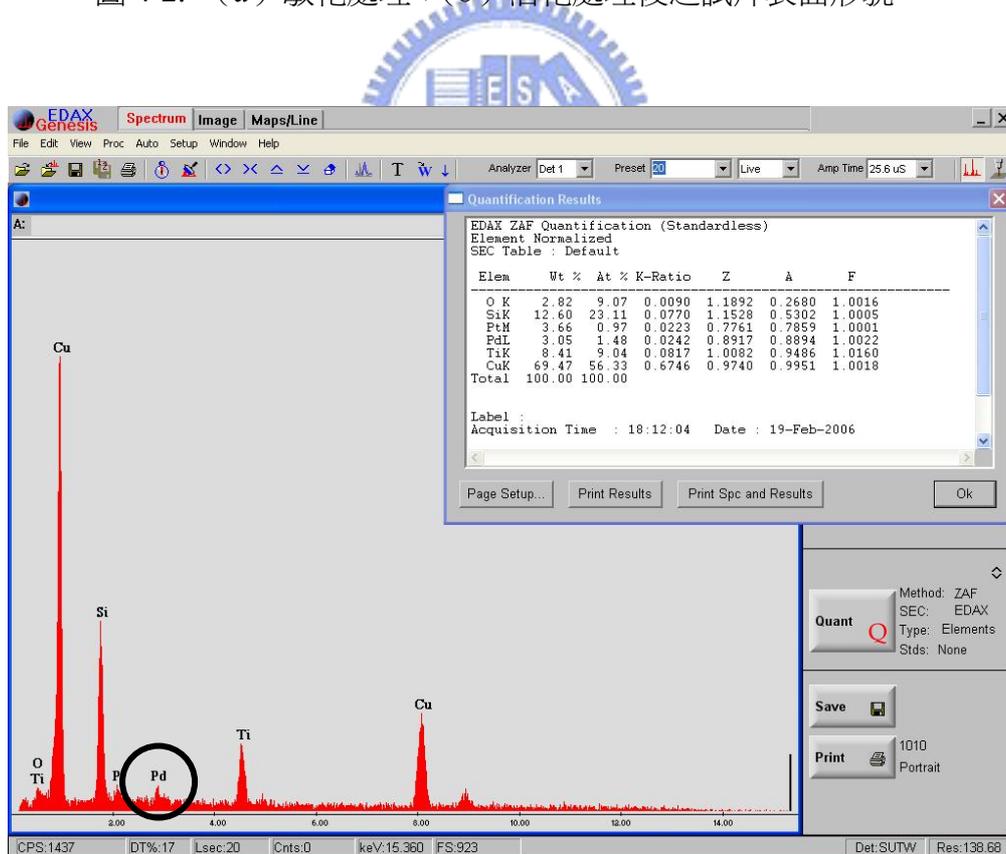


圖 4-3. 試片表面催化完成後的 EDS 圖譜。

經過敏化、活化過程所產生的鈀金屬並非以層狀完全覆蓋基板，過去的研究指出它們是以島狀（Island）原子團的型式，一個個分佈附著在試片的表面，覆蓋的面積只佔總表面積的一小部分，這些具有催化能力的原子團就是後續無電鍍反應的起始點[32]，如圖 4-4 所示。在往後的實驗裡我們觀察到試片表面形貌出現許多疑似結晶的顆粒，但是以 XRD 作繞射分析卻無明顯的鈷金屬結晶的繞射峰，即是因為它們並不是真正的結晶，而是以島狀鈀原子團為生長起點的鈷鎢磷微粒的叢集（Cluster）。

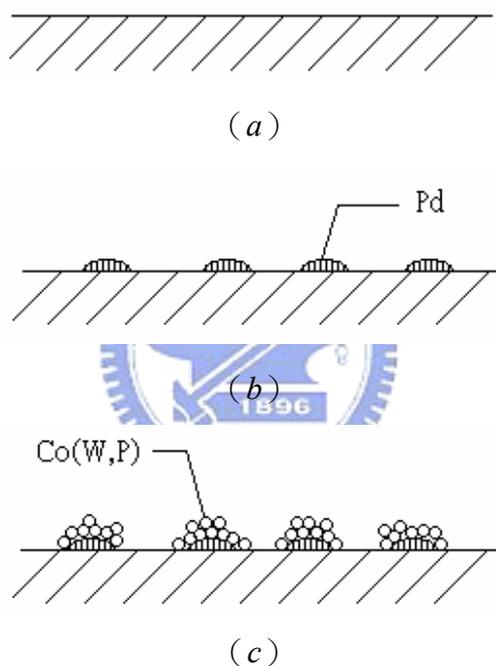


圖 4-4. 鍍膜表面顆粒的形成：(a) 原試片表面；(b) 敏化及活化後；(c) 無電鍍反應進行中。

#### 4-1-3. 鍍膜表面形貌與成分分析

將鍍液的 pH 值設定為 8.6，溫度固定在 90°C，鍍液成分已如表 3-2 所示。圖 4-5 為鍍膜 5 分鐘與 10 分鐘後的試片表面 SEM 影像。由影像中發現試片表面佈滿許多直徑約為 100 nm 類似結晶的顆粒，因為無電鍍薄膜的表面形貌與底部試片的表面形貌有關，故否為結晶態的鈷顆粒尚需要做 XRD 分析後才能確定。

這些顆粒的形成原因，可能是在活化步驟中鈮原子團附著在銅表面，而鈷、鎢和磷以此顆粒表面為成核位置開始成長，成長後的合金表面又成為新的成核位置。因此這些照片上的顆粒可視為鈷鎢磷合金的一個晶粒團，由更微小的結晶顆粒聚集在島狀的鈮核之上。圖 4-6 為析鍍 10 分鐘之鈷鎢磷表面的 EDS 分析圖譜，在這個條件下，磷在薄膜中的比例約為 9 至 10 at.%，鎢的含量約為 1.2 至 1.5 at.%。

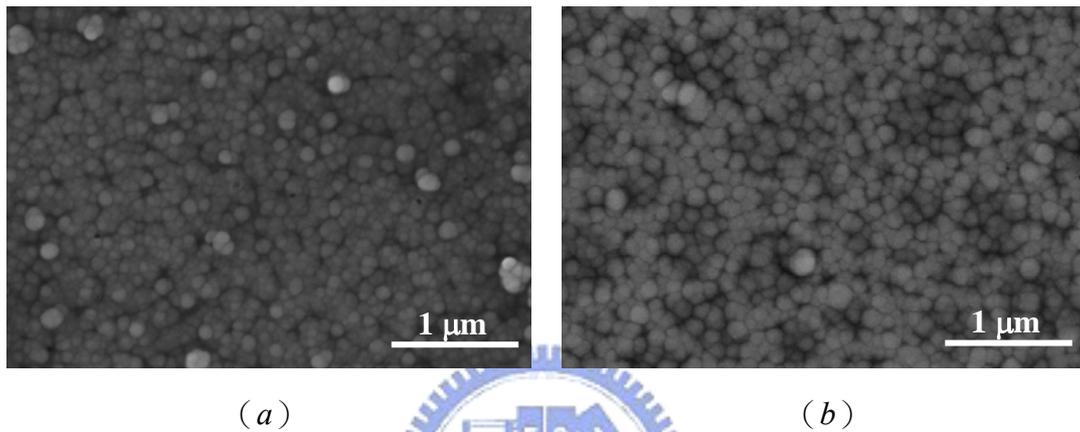


圖 4-5. 析鍍 (a) 5 分鐘；(b) 10 分鐘之鈷鎢磷薄膜表面 (pH = 8.6、90°C)。

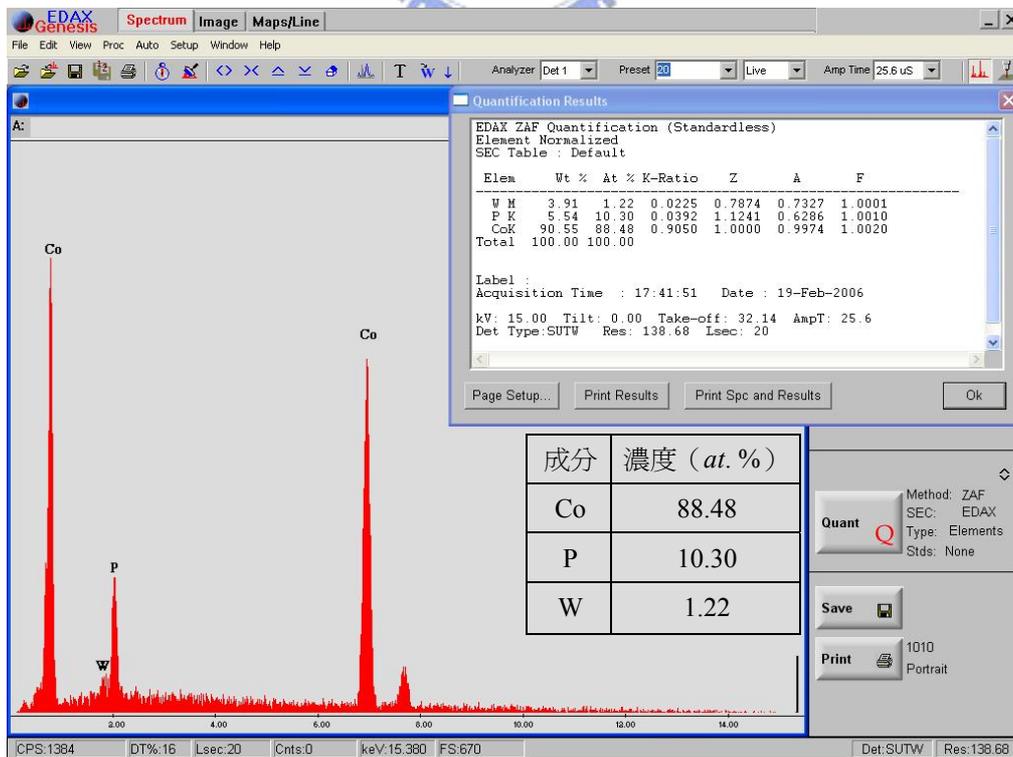


圖 4-6. 析鍍 10 分鐘的鈷鎢磷薄膜 EDS 圖譜。

由圖 4-5 中也能看出析鍍 10 分鐘的試片表面顆粒略大於析鍍 5 分鐘的試片，由這個現象也能印證前面的晶粒聚集的推論，這一部分在往後實驗中加長反應時間有進一步觀察。

## 4-2. pH 值的影響

### 4-2-1. 對鈷鎢磷薄膜成分的影響

將不同 pH 值條件下所析鍍的薄膜作 EDS 分析，觀察它的成分比例所受到 pH 值的影響，實驗結果整理如圖 4-8 所示。圖中的每一個數據點為 4 次實驗的平均值；分析後發現薄膜中磷的含量隨著 pH 值增加而提升，鎢和鈷的含量則為減少。鈷與鎢兩種元素含量與 pH 值的關係相同可以用它們共析鍍現象的關係來解釋之；而磷含量隨者 pH 值的上升而降低的現象，則可能與反應速率有關。我們對於這一項結果的推論是：因為 pH 值的變化會影響鈷的析出反應；在本實驗的 pH 值範圍內，鈷的析出速率隨著 pH 值上升而下降，鈷析出量減少的結果相對的使磷含量提高。這個推論可以配合 4-2-5 節所述的鍍率實驗一起討論。在往後的實驗中，我們發現了鍍率有隨著 pH 值上升而減緩的現象，這個結果也佐證了這裡的推論。特別要注意的是，成分與 pH 值的關係不一定在所有 pH 值範圍內都相同，當 pH 值小於 7.6 或大於 9.0 時亦有可能發生其它變化，這個部分在 4-2-5 節時將再作討論。

### 4-2-2. 對鈷鎢磷薄膜結構的影響

薄膜的結晶結構以 XRD 判定之。實驗使用直接以鈀催化的矽晶片為基板是為了避免混淆銅與鈷的繞射峰（見 3-2 節所述）。圖 4-6 所示為 pH 值 = 8.6、溫度 90°C 的環境下所析鍍的薄膜試片之 XRD 分析結果。無電鍍鈷晶粒的結晶結構為六方晶系的  $\epsilon$  相，由 JCPDS 軟體中查出  $\epsilon$  相的三個最強繞射峰出現在  $(10\bar{1}0)$  ( $2\theta = 41.683^\circ$ )、 $(0002)$  ( $2\theta = 44.762^\circ$ ) 與  $(10\bar{1}1)$  ( $2\theta = 47.568^\circ$ )，因此設定  $\theta$ - $2\theta$  的掃描範圍為 35°至 55°。分析結果未能顯示任何明顯之繞射峰，但在 40 度到 50

度之間有一隆起，此代表 pH 值 = 8.6、溫度 90°C 的環境下所析鍍的薄膜應為非晶質結構[42]。

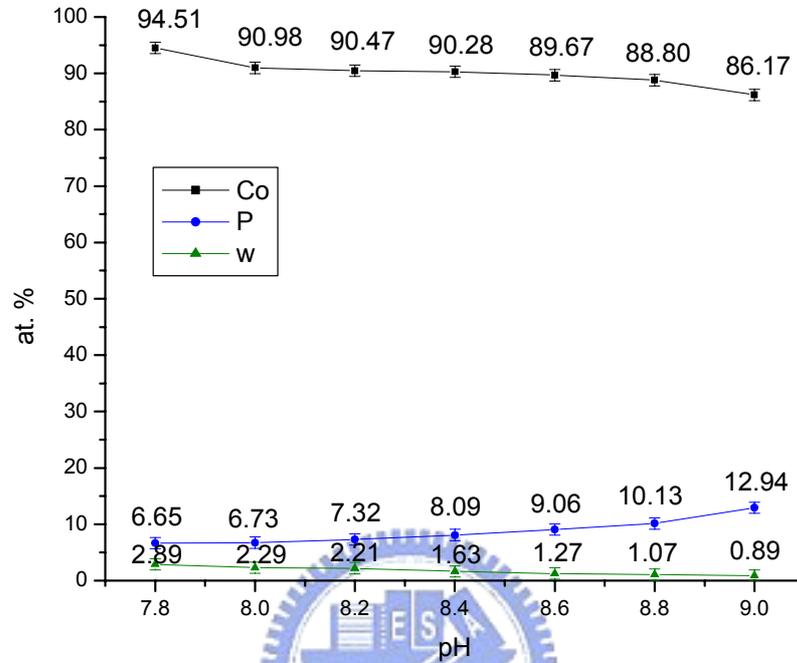


圖 4-7. pH 值與鈷鎢磷薄膜成分的關係。

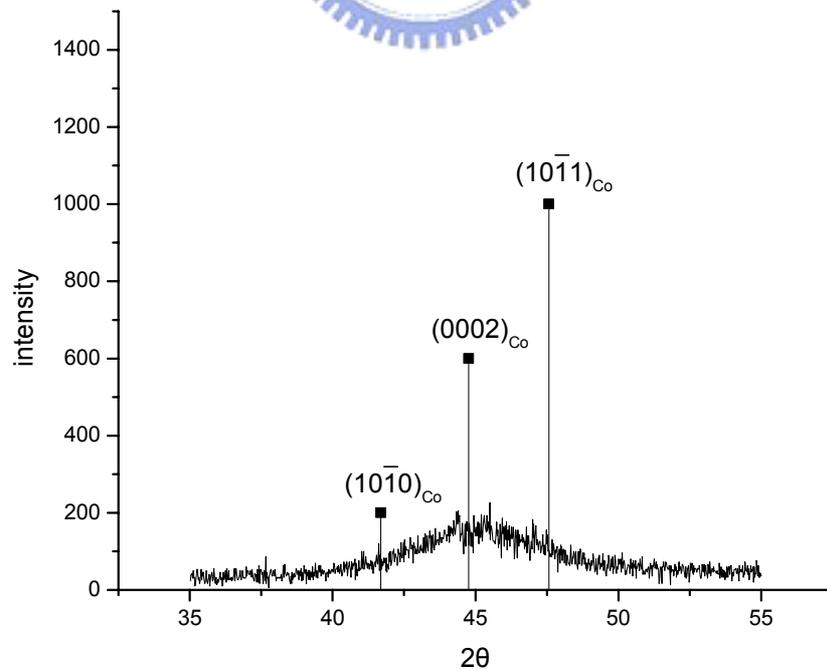


圖 4-8. pH 值 = 8.6、溫度 90°C 的環境下所析鍍的薄膜 X-光繞射圖譜。

不同 pH 值條件下析鍍薄膜的實驗發現鍍液的 pH 值會影響到鍍膜中磷的比例，而過去文獻指出由磷的比例與薄膜的結晶態有關[4-6]，因此更動 pH 值薄膜的微觀結構應隨之改變。圖 4-8 顯示 pH 值越高時薄膜中磷的含量也越高，因此可以預測在較高 pH 值下所製作的薄膜應該會更接近非晶質結構。將 pH 值由 7.6 到 9.0 所析鍍的鈷鎢磷薄膜試片作 XRD 分析，圖 4-9 所示的結果顯示，鈷的 $\epsilon$ 相結晶繞射峰逐漸消失，表示薄膜的晶體結構從複晶 (Polycrystalline) 逐漸轉變為非晶質 (約在 pH 值 = 8.4 以上繞射峰就幾乎消失)，實驗結果與既往研究相符 [4~6]。

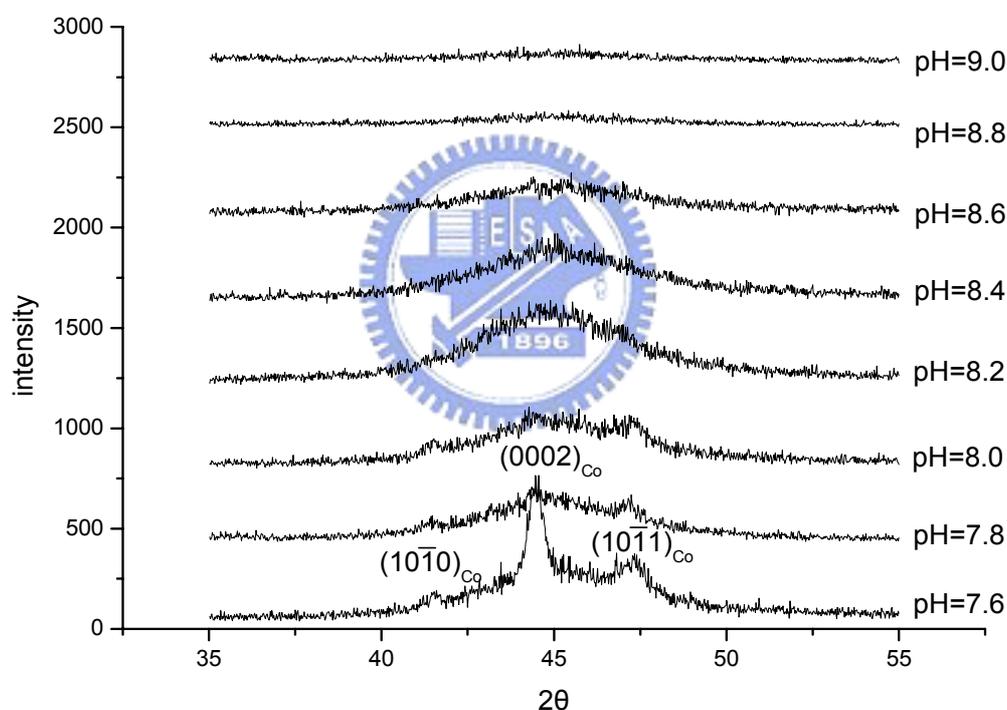


圖 4-9. 不同 pH 值製備之鈷鎢磷薄膜的 X-光繞射圖譜。

磷含量與薄膜結構的關係可以參考前人的研究，Simpson 和 Brambley 提出當磷含量約在 9.0 at.%以上時，鈷磷合金薄膜即為非晶質結構[43]；Hüller 等人指出，無電鍍鈷磷合金在磷含量超過 12 at.%時才能完全成為非晶質結構[26]；Shacham-Diamand 等人發表一系列關於鈷鎢磷合金的研究顯示，當磷含量介於 8 至 10 at.%之間，可得到奈米微晶(Nanocrystalline)的結構；磷含量在 10 至 12 at.%

間，金屬鍍層則為奈米微晶及部分非晶質結構所組成，在磷含量超過 12 at.%時將完全成為非晶質結構[4-6]。因此對照前述的實驗結果，薄膜結構出現非晶質結構的繞射圖形時（pH 值約 8.6）的磷含量約在 9 at.%，我們推測此時的晶粒應屬奈米微晶與非晶質結構之混合或接近非晶質結構的奈米微晶。

#### 4-2-3. 對鈷磷薄膜成分的影響

爲了驗證薄膜中磷含量對 pH 值的關係會不會因為鎢酸鈉的加入而受到影響，因此製作未含鎢的鈷磷薄膜對 pH 值的關係實驗。實驗之 pH 值由 8.2 調整到 9.0，共做五組試片。實驗發現薄膜中磷含量隨著 pH 值的上升而增加，與加入鎢酸鈉以後的趨勢相同，因此可推論 pH 值對磷含量的趨勢與鎢酸鈉的加入無關。另外，未加入鎢酸鈉的試片與相同 pH 值下加入鎢酸鈉的試片相比，磷的含量略有不同，但差距有高有低，沒有明顯的趨勢，有可能是實驗誤差所致。

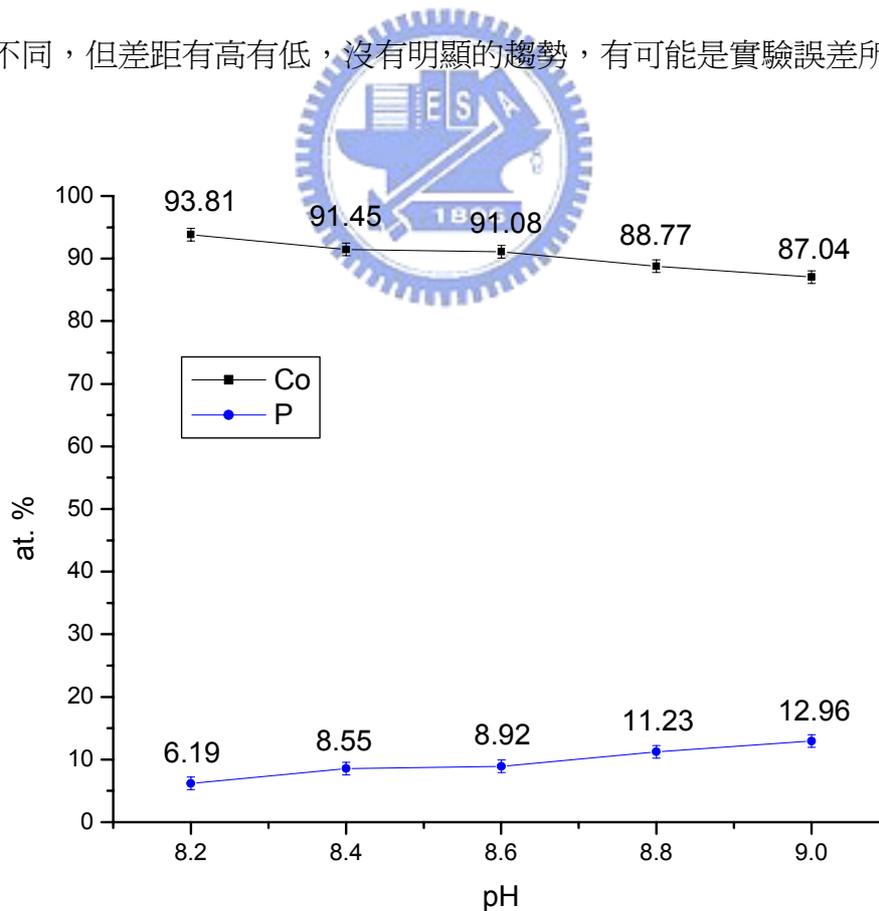


圖 4-10. pH 值鈷磷薄膜成分的關係。

未加鎢酸鈉的試片除了薄膜中不含鎢元素之外，其他部分如磷含量、巨觀結構等均和加鎢的試片相似。但是在實驗中發現鍍液在相同條件下的鍍率與原鍍液有明顯的不同；pH 值在 8.2 以下時反應極緩慢（且結晶程度明顯，見 4-2-4 節所述），顯然加入鎢酸鈉也會影響鍍液內的反應。此一結果顯示，鍍液有最適合反應的離子濃度、pH 值與溫度範圍，更動其中的一項條件則整個反應都會隨之改變，若將其中的一項成分抽離，則反應與原先不同可以預期，故鍍液的成分比例可以參考前人的研究為基礎依實驗需要做調整。

#### 4-2-4. 對鈷磷薄膜結構的影響

圖 4-11 所示為不同 pH 值製備之鈷磷薄膜的 X-光繞射圖譜，由圖中可以看出在 pH = 8.2 時有明顯的結晶出現。對照 4-2-3 節之鈷磷薄膜成分的 EDS 分析結果，此時磷含量僅有 6.19 at.%，因此薄膜為結晶態，與既往的研究相符[26]。但與圖 4-9 比較，可以發現鈷磷與鈷鎢磷合金結構變化有明顯不同，pH 值 8.2 至 8.4 之間的轉變較劇烈，薄膜從多晶結構迅速轉變為微晶結構。

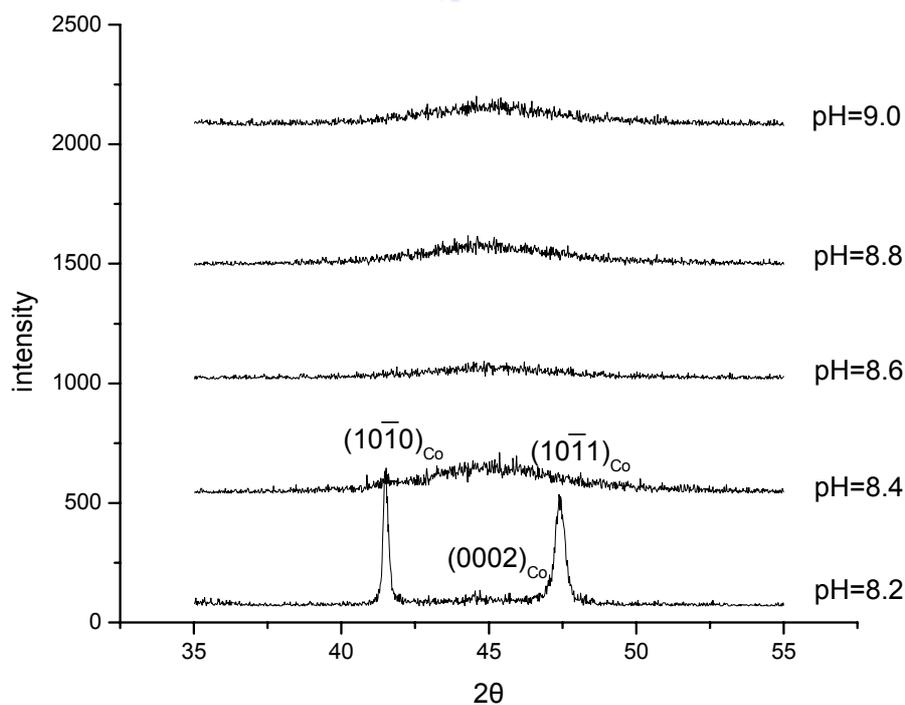
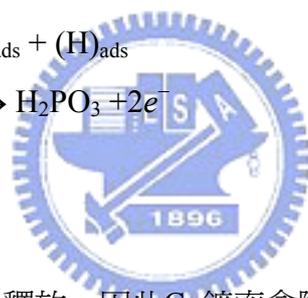
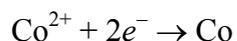


圖 4-11. 不同 pH 值製備之鈷磷薄膜的 X-光繞射圖譜。

#### 4-2-5. 對鍍率之影響

比較 pH = 8.0、8.6 與 9.0 三組試片的鍍率，每 30 分鐘取一個點，共取 5 點做記錄，實驗結果如圖 4-12 所示。在 pH 值 8.0 至 9.0 的範圍內，發現鍍率隨 pH 值升高而減慢，但這個 pH 值與鍍率的關係並非不變的定律。鍍液有其最適宜的 pH 值使用範圍。以鹼性鍍液來說，當 pH 值過低則無電鍍反應不會發生，過高則鍍液將自行分解；從這裡可以推論：鍍率在 pH 值較低時會經歷一個隨 pH 值增加而變快的過程，但本實驗的結果卻是相反。

Paunovic 等人研究無電鍍鈷磷鍍率與 pH 值的關係，發現鍍率隨著 pH 值先上升後下降，而最高點的位置與緩衝劑檸檬酸鈉的含量有關（含量越高則頂點位置越低）[44]。由第二章之反應方程式：



當 pH 值越高時有利於電子之釋放，因此 Co 鍍率會隨著 pH 值的提高而增加，但在本研究的 pH 值範圍內，我們觀察到相反的結果；Paunovic 等人研究發現當 pH 值高到某一程度後，OH<sup>-</sup> 將對化學動力學參數造成影響，降低其電荷轉移係數（Charge Transfer Coefficient，即電子與金屬離子結合而析出的機率），導致析鍍速率開始下降[44]，因此我們推論本研究的 pH 值範圍內應屬 Paunovic 等人所述之鍍率降低的範圍。製作 pH 值 8.0、8.6、9.0 這三組數據是因實驗需要，實驗完成後之比較發現這一部分若再深入研究則牽涉到鍍液中的許多化學動力學，此偏離本實驗的主題，因此不再繼續探討。在這裡要強調的是這三組鍍率的數值，以及在 pH = 8.0 至 9.0 這個範圍內鍍率會遵循這一個趨勢。

影響鍍率的因素除了 pH 值之外，還包括鍍液中各離子團的濃度和反應溫度（鎢酸鈉與鍍率的關係在 4-3 節將有討論）。在無電鍍反應的進行過程中，鍍液

的 pH 值會緩慢下降，因此需要不斷的加入氫氧化鉀溶液以維持 pH 值的穩定，這對於鍍率、薄膜成分、薄膜結構等性質的控制具有重大影響。對於離子濃度來說，錯合劑、緩衝劑等本身不會消耗，但鈷離子、次磷酸根等會因為不斷的被還原或氧化而使濃度越來越低，理論上長時間反應後鍍率會逐漸降低。

鍍液中離子濃度的改變也可能使鍍膜的成分發生改變，隨著無電鍍反應的進行，鍍液中部分離子逐漸消耗，但離子濃度無法像 pH 值一樣能用 pH 計直接量出數值，因此很難確定添加鹽類的時機（即使可以，還需要考慮次磷酸根還原後的副產物亞磷酸在鍍液中無法去除的問題）。對於離子濃度改變的問題有兩個解決的方法：（1）增加鍍液體積與試片表面積比，在 4-4 節會對此做討論；（2）鍍液使用一段時間後就更新，如果需要厚度較厚、析鍍時間較長的薄膜，可以將同一個試片分成幾次做無電鍍沈積，這樣的方式會使薄膜的沈積速率、成分和結構較為一致。

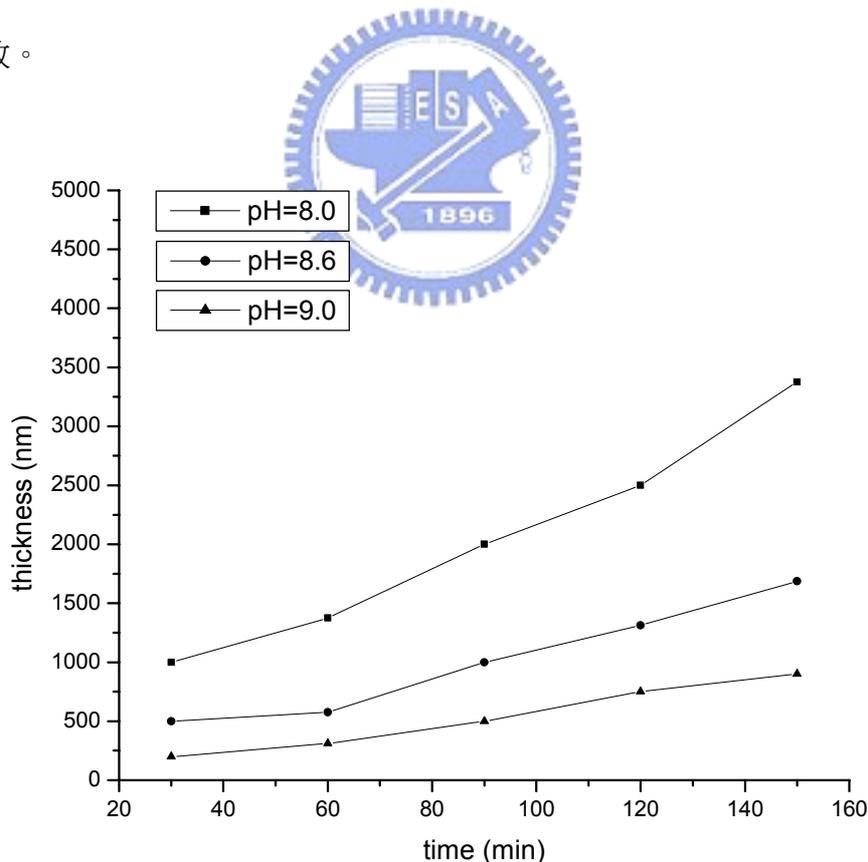


圖 4-12. pH 值對鍍率之影響。

關於鍍液的溫度影響，根據 Shacham-Diamand 等人的研究顯示，鍍液反應

最佳的溫度範圍是在 85 至 95°C，太低則反應速率緩慢，太高則鍍液不穩定，因此最好的方式就是將溫度保持固定以減少變因；本實驗中鍍液的溫度固定在 90°C。

#### 4-2-6. 對薄膜表面粗糙度的影響

在調整酸鹼度的實驗中也觀察到一個現象，就是鍍液的 pH 值對於薄膜表面的粗糙程度也會造成影響。圖 4-13 為不同 pH 值條件下鍍膜表面形貌。鍍液的 pH 值越高，試片表面光澤越高，反之則較晦暗且粗糙，故無電鍍鈷鎢磷薄膜的表面隨著 pH 值的提高變得越趨平坦。

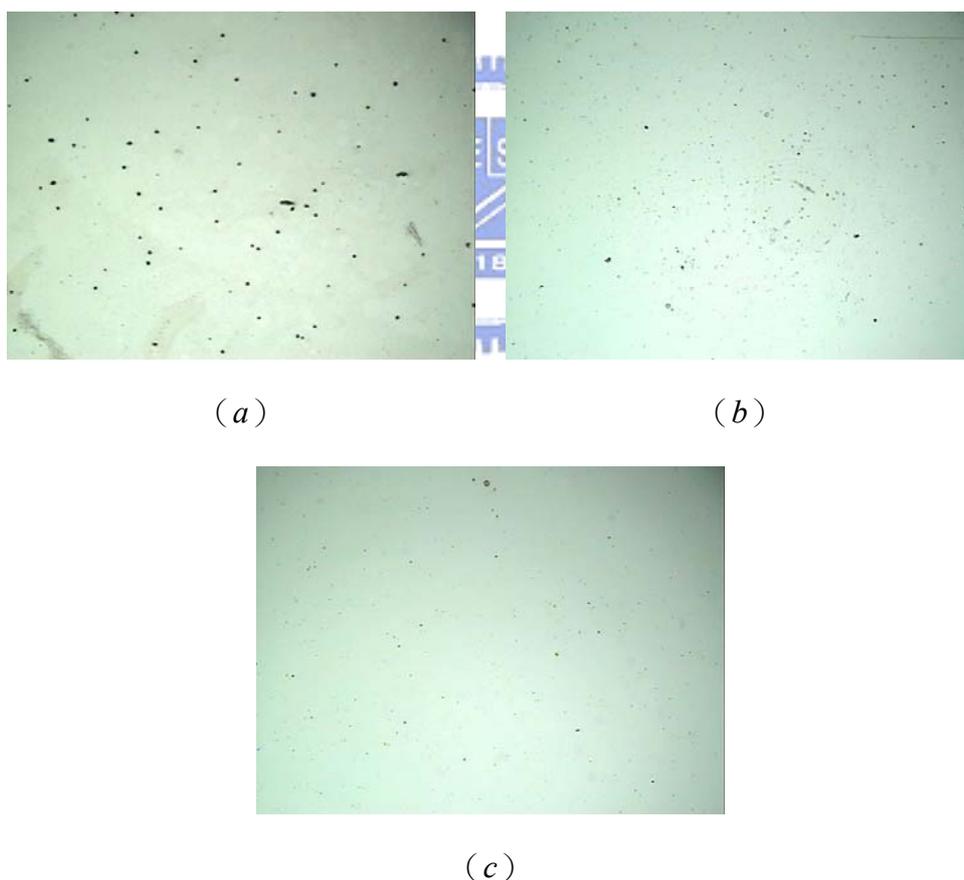


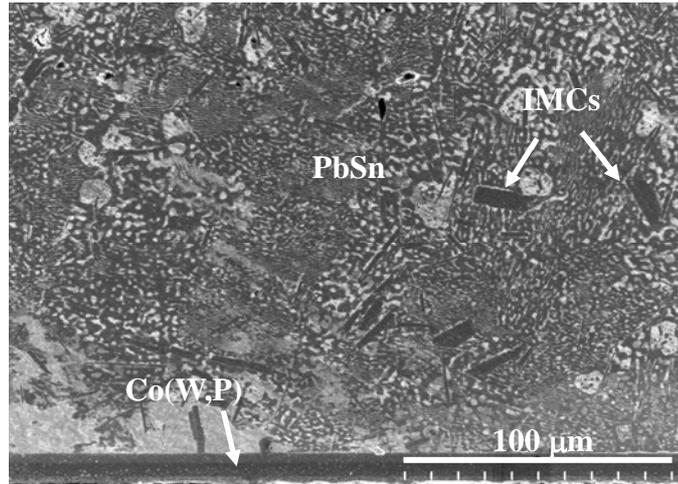
圖 4-13. pH 值 = (a) 8.0 ; (b) 8.5 與 (c) 9.0 的無電鍍鈷鎢磷薄膜表面形貌 (倍率 = 100 $\times$ )。

對照 4-2-5 節所述的鍍率實驗可以對圖 4-13 所示的結果做解釋。以反應的觀點來說：當鍍率較快時，氫氣產生的速率也較快，而附著在試片表面的氫氣使得局部無法鍍到金屬而形成凹陷，甚至可能發生氫氣被包覆在薄膜內部的情況，因此使得表面較為粗糙、結構較不緻密。或以動力學的觀點解釋：薄膜沉積的速率較快，則表面原子無法順利移動到配位數較高（較穩定）的位置，理論上薄膜的表面也會顯得較不緻密。

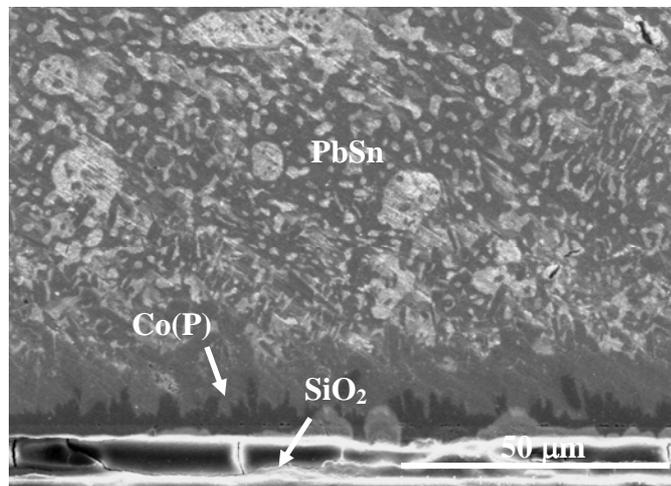
雖然高 pH 值下可以得到品質更佳的薄膜，然而卻同時使得鍍率大為降低，如 pH = 9.0 的時候鍍率僅有 5 nm/min，鍍膜需要的時間太長，實際應用時效率不佳；相對於 pH = 8.6 時鍍率約有 10 至 12 nm/min，是個比較能接受的數值。因此若薄膜品質的差異不是非常嚴重，稍微降低 pH 值使反應速率加快有助於節省鍍膜的時間。薄膜表面的平整度也可以藉由外加界面活性劑來作改善。這類添加物有幫助生成氣泡排除、增加表面潤濕能力的功用。

本篇論文的主題是探討無電鍍鈷鎢磷合金這種材料是否也能被應用在 UBM 的擴散阻障層之中，而在這裡薄膜的品質、緻密程度的差異對於它和錒錫的反應是否會造成影響？圖 4-14 顯示兩種鍍液所製作出來的薄膜加上錒膏後進行 250°C，40 分鐘時效熱處理的橫截面 SEM 影像。圖 4-14(a)是本實驗所使用的鈷鎢磷鍍液，圖 4-14(b)則是另一種配方製作的鈷鎢磷鍍液。比較這兩種表面品質差異大的薄膜（鍍率差距超過 10 倍）可知，表面較粗糙、緻密程度較差的薄膜由於表面凹凸不平，造成我們難以預測合金化反應後薄膜所剩餘的厚度，而不易決定薄膜需要多少厚度才能發揮擴散阻擋的效果；除此之外，緻密度不佳的薄膜缺陷較多，這對於接點機械性質也有負面的影響，故無電鍍薄膜的品質、緻密程度的確影響它和錒錫的反應。

但是由前面的實驗我們也得到一些結論，當我們想改善薄膜中的某一個性質時，往往會犧牲掉另一部分的特性；例如，欲增加薄膜的緻密度，可能就會使析鍍速率減慢。因此使用者需要嘗試不同的實驗條件，取得這些性質之間的一個平衡點。



(a)



(b)

圖 4-14. (a) 緻密度較高的鈷鎢磷與 (b) 緻密度較低的鈷磷薄膜與銻錫的反應比較。

### 4-3. 鎢酸鈉的影響

#### 4-3-1. 對薄膜成分的影響

此一部分使用表 3-2 中的鍍液成分並改變其中鎢酸鈉的添加量，從 0 g/500ml 到 10 g/500ml，每增加 2.5 克做一組試片，將鍍好的試片作 EDS 分析，實驗結果如圖 4-15 所示。實驗結果顯示，薄膜中的鎢含量隨著鎢酸鈉的添加而緩慢上升；但它的影響似乎不若 pH 值的影響大。而除了鎢含量緩慢上升外，對於其它元素

的影響似乎沒有明顯的規則。

鎢酸鈉溶解在水裡後溶液是鹼性，因此不能夠用同一杯鍍液先鍍完一組，再加入鎢酸鈉再鍍下一組的方式進行實驗，因為當它加入鍍液中會使 pH 值升高，會影響到實驗的結果。

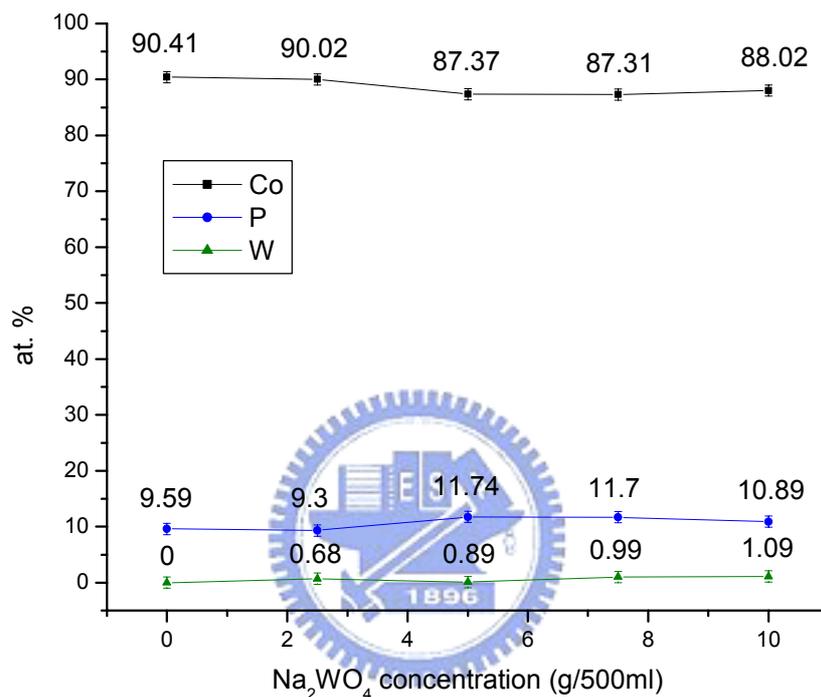


圖 4-15. 鎢酸鈉含量對鈷鎢磷薄膜成分的影響。

#### 4-3-2. 對鍍率之影響

此一部份得實驗鍍膜條件與 4-3-1 節相同，將析鍍時間固定兩小時，完成之薄膜作冷鑲埋、研磨拋光後用 SEM 觀察薄膜的厚度，實驗結果如圖 4-16 所示。由圖中可以發現，鍍率與鎢酸鈉含量的關係為先升高後降低，而隨後又再升高，顯然此一結果無法用簡單的化學反應來解釋，而是牽涉到鍍液中各種離子團的交互影響。往後的實驗還會應用到這部分數據，因此紀錄鍍率的數值為實驗的重點。

在銅製程的應用上已被證實，加入鎢在薄膜中能夠增強鈷磷薄膜對銅原子的擴散阻擋能力。但是在銲錫底層金屬的應用中，薄膜還需要考慮到與銲錫的反應

性問題，而鎢在這裡是否也能提供增強阻障的效果在 4-5 節會加以探討。

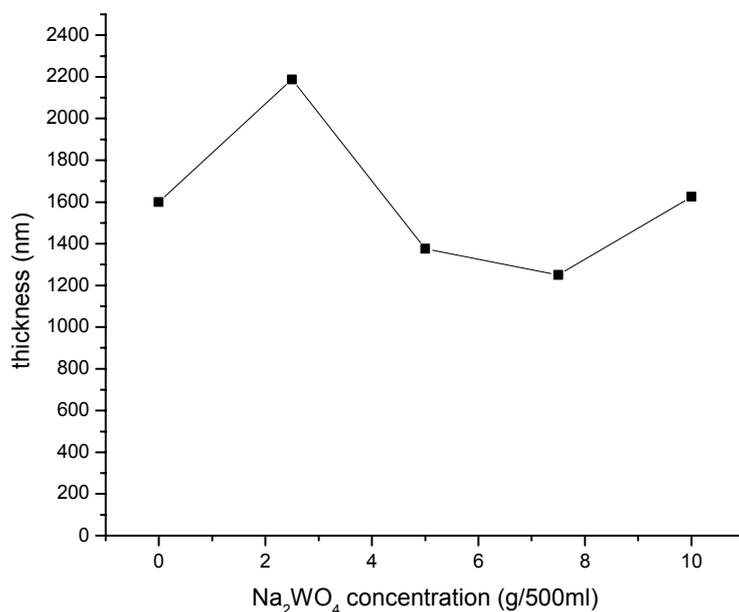


圖 4-16. 鎢酸鈉含量對鈷鎢磷薄膜鍍率的影響。

#### 4-4. 鍍膜時間的影響

##### 4-4-1. 對試片表面形貌的影響

將薄膜的 pH 值設定在 8.6、反應溫度固定為 90°C，以反應時間為變因，浸鍍完成後之 SEM 薄膜表面形貌如圖 4-17 所示，其可明顯地發現試片上的顆粒隨著電鍍時間增加而逐漸成長。可能的形成原因如前文所述：新的合金以原來的合金顆粒表面為成核起點開始生長，而最後使顆粒越來越大，成為更小結晶顆粒的聚集。由 4-1-2 節的結果得知不能夠光由試片表面的照片判定它是否為結晶顆粒，必須再配合 XRD 分析判斷之。

不同鍍膜時間完成的試片之 XRD 繞射結果如圖 4-18 所示，析鍍 3 小時薄膜都未出現任何明顯的繞射峰。這個結果也印證了圖 4-17 中的顆粒並非鈷的結晶顆粒。然而需要注意的是，這項實驗結果不表示更長時間析鍍之薄膜的結構不會結晶，僅能說明在這個時間範圍內濃度改變對薄膜晶體結構上並沒有顯著影響。亦將試片做 EDS 分析，觀察磷含量的趨勢，以輔助判斷更長析鍍時間之薄

膜結晶結構的變化。

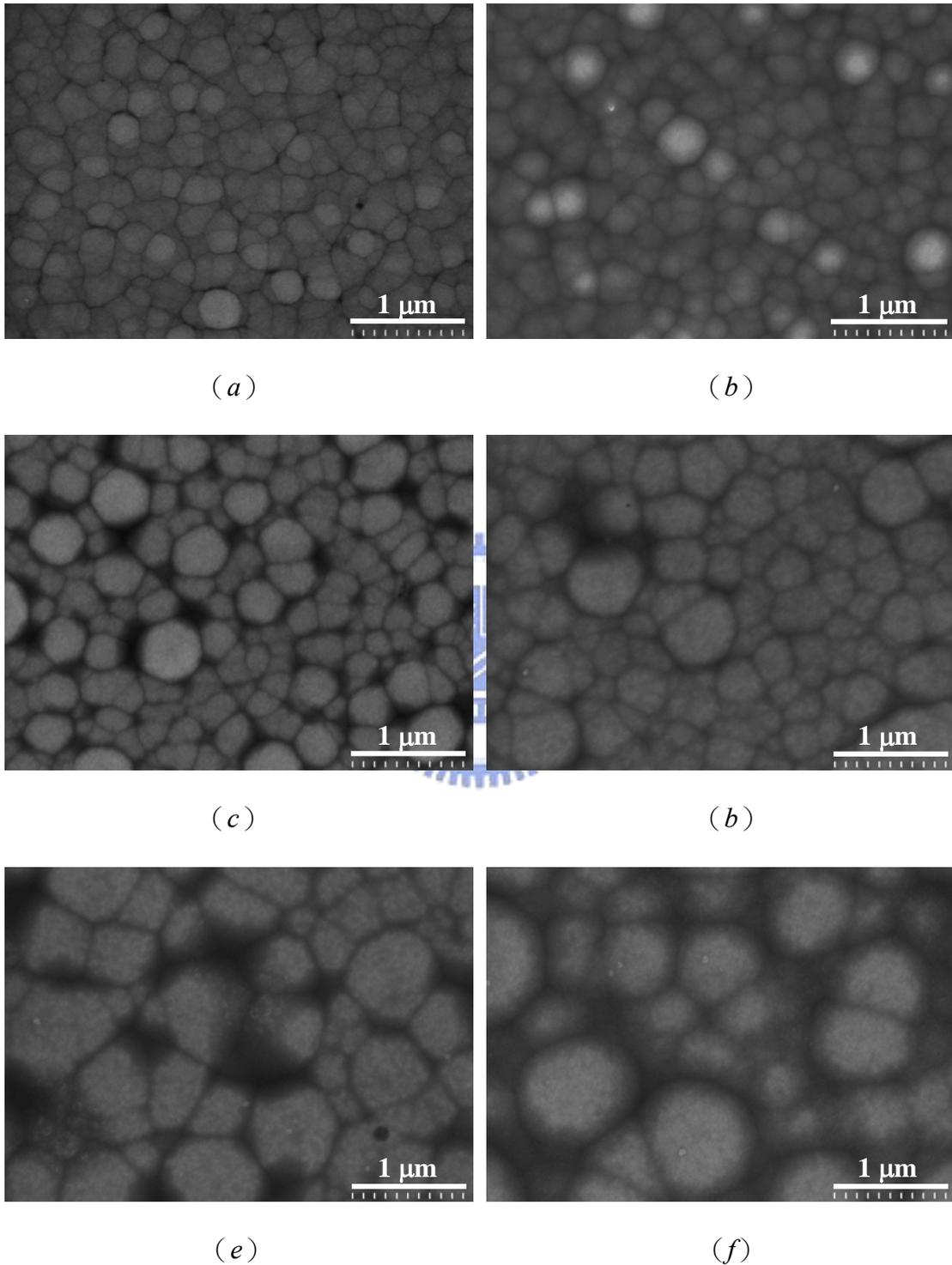


圖 4-17. 析鍍 (a) 15 分鐘；(b) 20 分鐘；(c) 30 分鐘；(d) 1 小時；(e) 2 小時；(f) 3 小時之試片表面形貌。

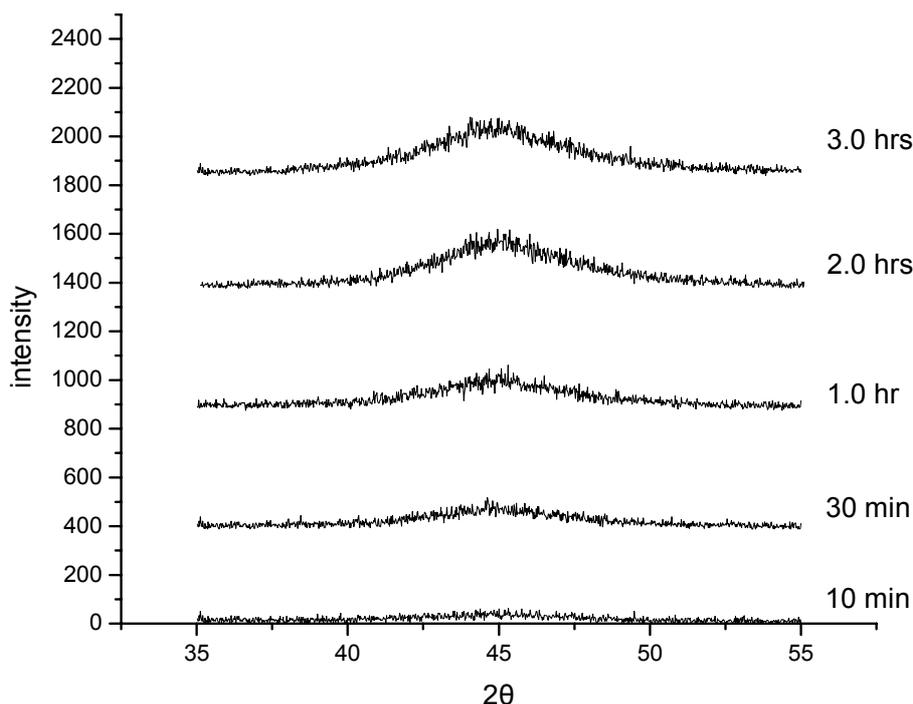


圖 4-18. 不同析鍍時間鍍層之 X-光繞射圖譜。

#### 4-4-2. 磷含量 EDS 分析

圖 4-19 所示為磷含量對時間的 EDS 分析結果。在析鍍一小時內，磷含量先上升後降低，但差異量微小，故析鍍一小時內薄膜中磷含量的變化不大。將時間間隔拉長至一小時後差異開始變得明顯，整個趨勢顯示磷含量隨著析鍍時間的加長而下降。由此一實驗結果可以知薄膜在長時間的析鍍後，因磷含量之下降，最終會有結晶的可能。

薄膜成分改變的原因可能源自於鍍液長時間的使用後離子濃度的改變。而欲減少離子濃度變化對薄膜成分所造成的影響，可以使用增加鍍液體積與試片表面積比值的方法減緩濃度變化速率。一般的無電鍍反應鍍液體積/試片表面積比必須大於 40，比值越大則濃度改變所引發的效應越小。本文中所有一系列的實驗的鍍液體積/試片表面積比皆大於 100，且鍍液在試片浸鍍時間達 3 小時後就換新，以維持一致的薄膜微觀結構。

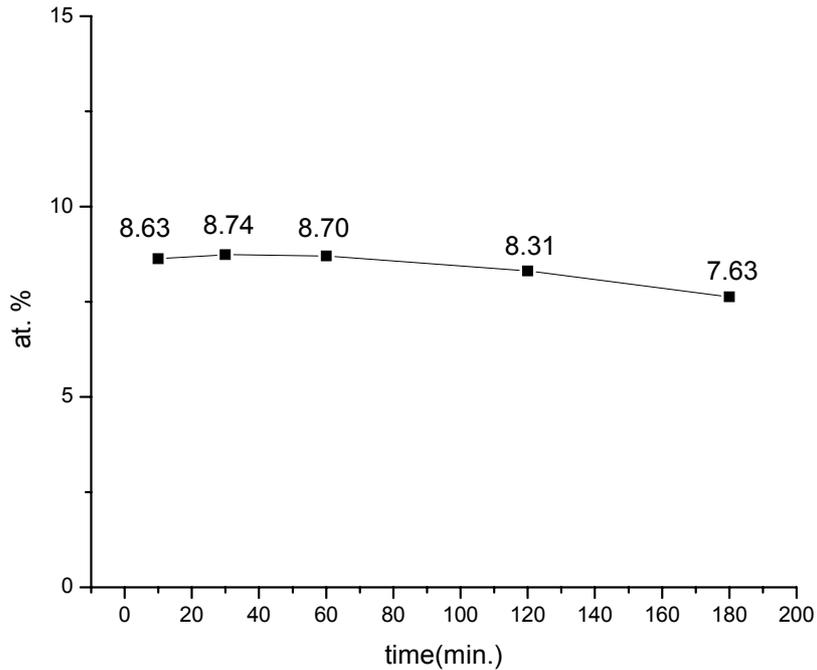


圖 4-19. 不同鍍膜時間磷含量的變化。

如前所述，長時間的實驗後，燒杯、磁石等地方都會附著金屬在上面，這些可發生無電鍍反應位置的存在如同增加了反應的表面積，因此以前述增加鍍液使用時限的方法進行實驗有其必要性，其有助於維持薄膜成分的一致。

#### 4-5. 銻錫與無電鍍鈷鎢磷的合金反應

##### 4-5-1. 液態時效試驗

液態時效試驗係將無電鍍鈷鎢磷薄膜與融熔銻錫在 250°C 環境中反應 40 分鐘，再以 SEM 觀察試片截面形貌，其結果如圖 4-20 所示。SEM 之觀察顯示鈷會與錫生成許多針狀的介金屬相散佈在銻錫之中，經過 EDS 分析（見圖 4-23），鈷與錫元素的比例接近 1:2，與鈷-錫二元合金相圖比對後，此介金屬相應為  $\text{CoSn}_2$ （鈷-錫、鈷-磷二元相圖參照圖 4-21 與 4-22）。圖 4-24 為界面部分的放大圖片，圖中深灰色部分是為未與銻錫反應的鈷鎢磷合金，上層淺灰色的部分 EDS 鑑定發現含有鈷、錫、磷、鉛、鎢等數種不同的元素（見圖 4-25）。在無電鍍鎳與銻錫的界面反應研究發現熱處理時無電鍍鎳與銻錫在界面會生成  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  介金屬相，且

因為磷不會與錒錫反應而在界面處累積，形成一層富磷區，濃度高至一定程度時即產生 $\text{Ni}_3\text{P}$ 介金屬相[21]，對照本實驗之結果，在此層中也發現磷與錒的濃度比原鈷錒磷薄膜中的濃度高，故推測無電鍍鈷錒磷與無電鍍鎳磷有類似的反應，可能的反應機制為：薄膜中的鈷與錒錫先形成介金屬相，剩餘的磷與錒元素則累積在界面處，形成一層高磷錒含量的區域；鈷與磷亦會生成化合物 $\text{Co}_2\text{P}$ ，參考EDS分析的結果（見圖 4-22），鈷與磷的比例接近 2:1，因此在這層高磷錒含量的區域內很有可能也含有 $\text{Co}_2\text{P}$ 介金屬相。

無電鍍鎳與錒錫反應生成的介金屬相為 $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ，無電鍍鈷所生成的介金屬相為 $\text{CoSn}_2$ ，前者的反應生成熱（在  $298^\circ\text{K}$ ）約為 $-25 \text{ kJ/mol}$ [45]，後者約為 $-12 \text{ kJ/mol}$ [46]；以熱力學的觀點， $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 比 $\text{CoSn}_2$ 更容易產生。在覆晶接合的討論中有提及UBM若與錒錫產生大量的介金屬相，則對凸塊接點的機械性質產生會不良的影響；因 $\text{CoSn}_2$ 生成熱較高，故無電鍍鈷在UBM的應用上應比無電鍍鎳更具優勢，再加上O'Sullivan等人的所提出的：無電鍍鈷磷合金對於銅原子的擴散阻擋能力優於無電鍍鎳磷合金的研究成果[29]，因此以無電鍍鈷錒磷薄膜做為銅製程覆晶封裝之擴散阻障層的潛力顯然優於無電鍍鎳磷薄膜。

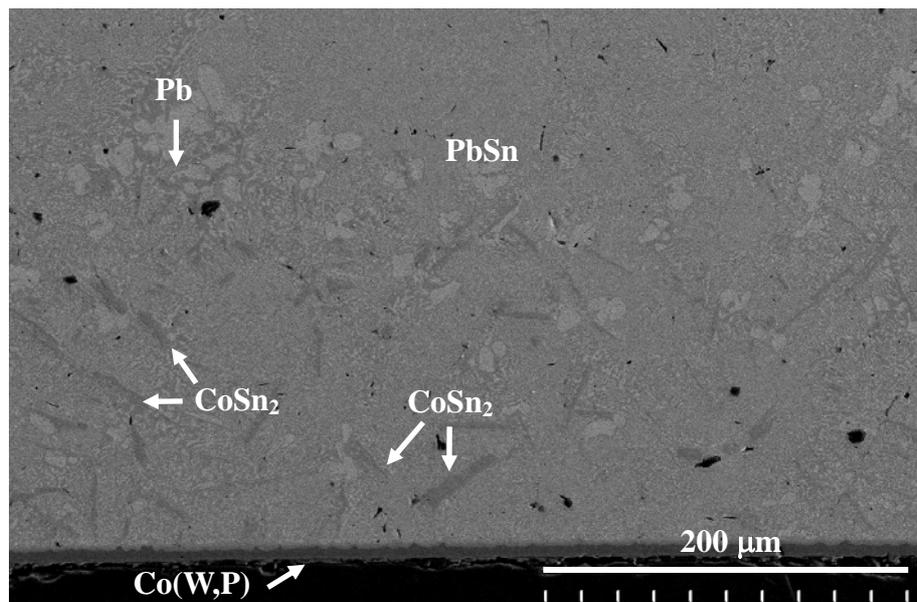


圖 4-20. 無電鍍鈷錒磷薄膜與錒錫在  $250^\circ\text{C}$  時效反應 40 分鐘之 SEM 截面形貌。

依據鈷-錫二元合金相圖，另一介金屬相CoSn亦有機會形成，其生成熱為-16 kJ/mole，理論上比CoSn<sub>2</sub>容易生成，但在本實驗中卻無明顯觀察到此介金屬相出現。

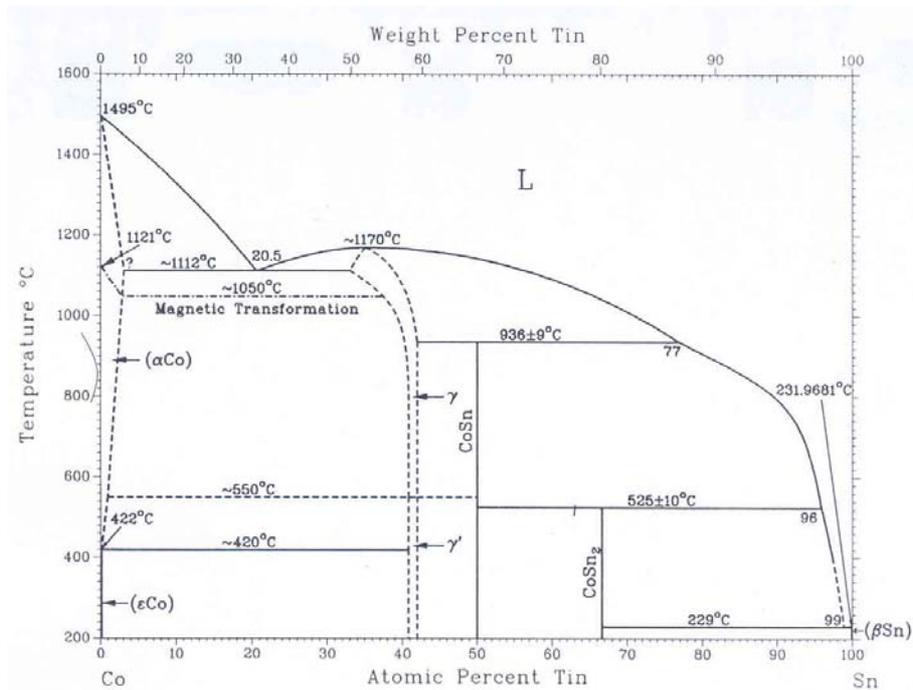


圖 2-21. 鈷-錫二元相圖[25]。

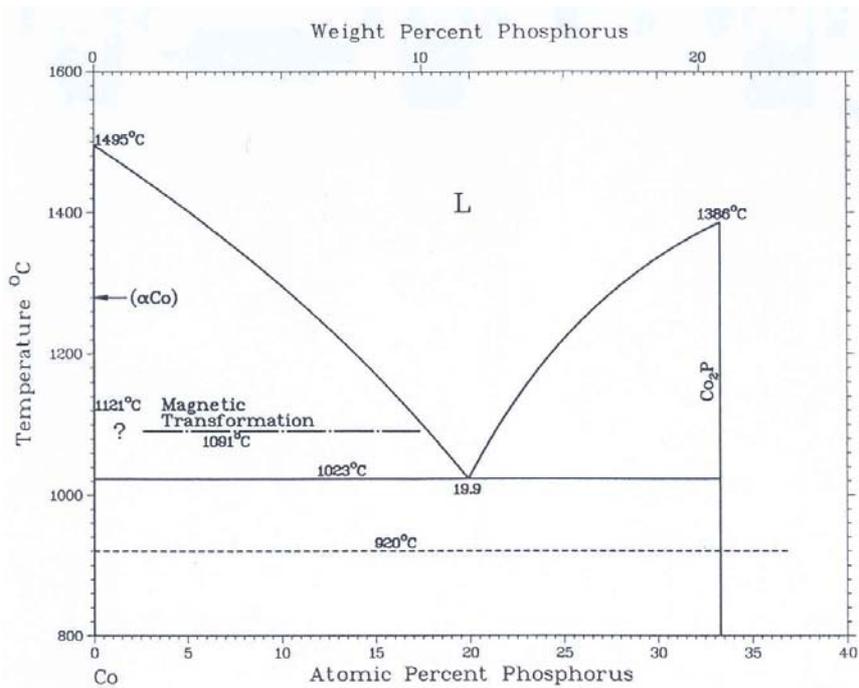


圖 2-22. 鈷-磷二元相圖[25]。

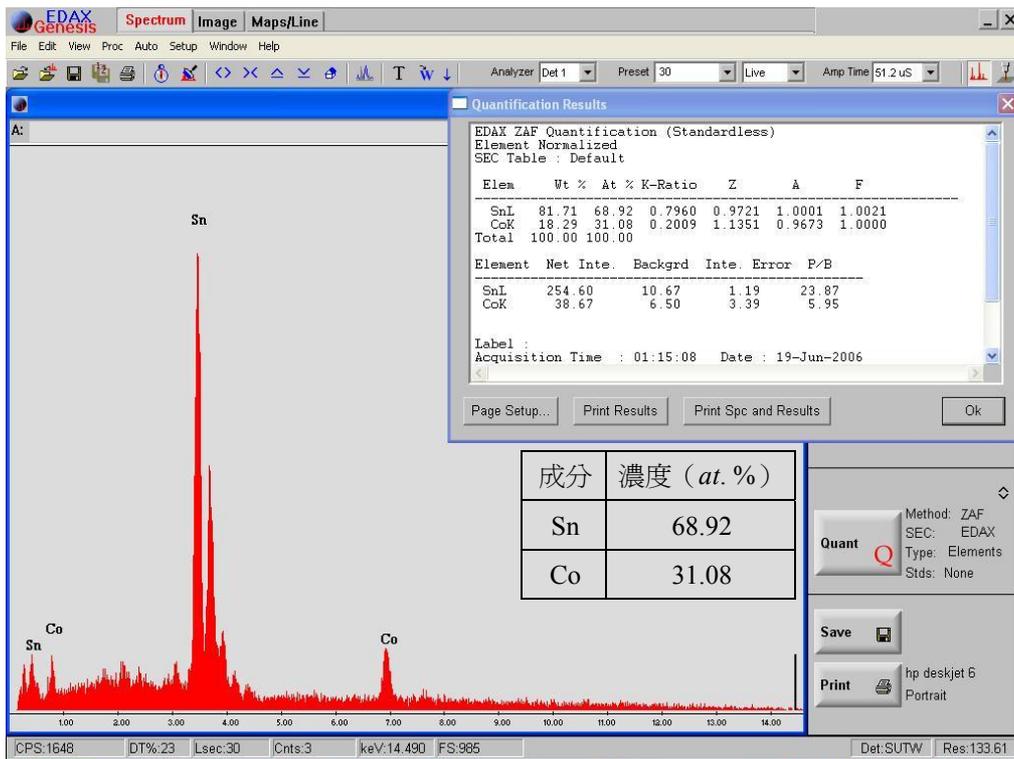


圖 4-23. 圖 4-20 中針狀介金屬相的 EDS 分析圖譜（鈷與錫的比例約 1 : 2）。

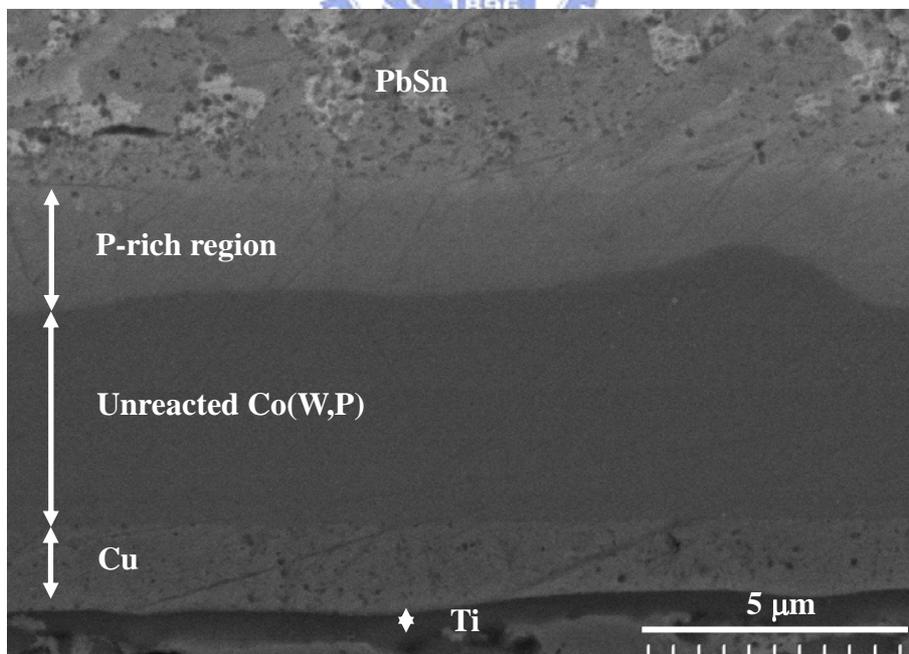


圖 4-24. 圖 4-20 之界面部份放大圖。

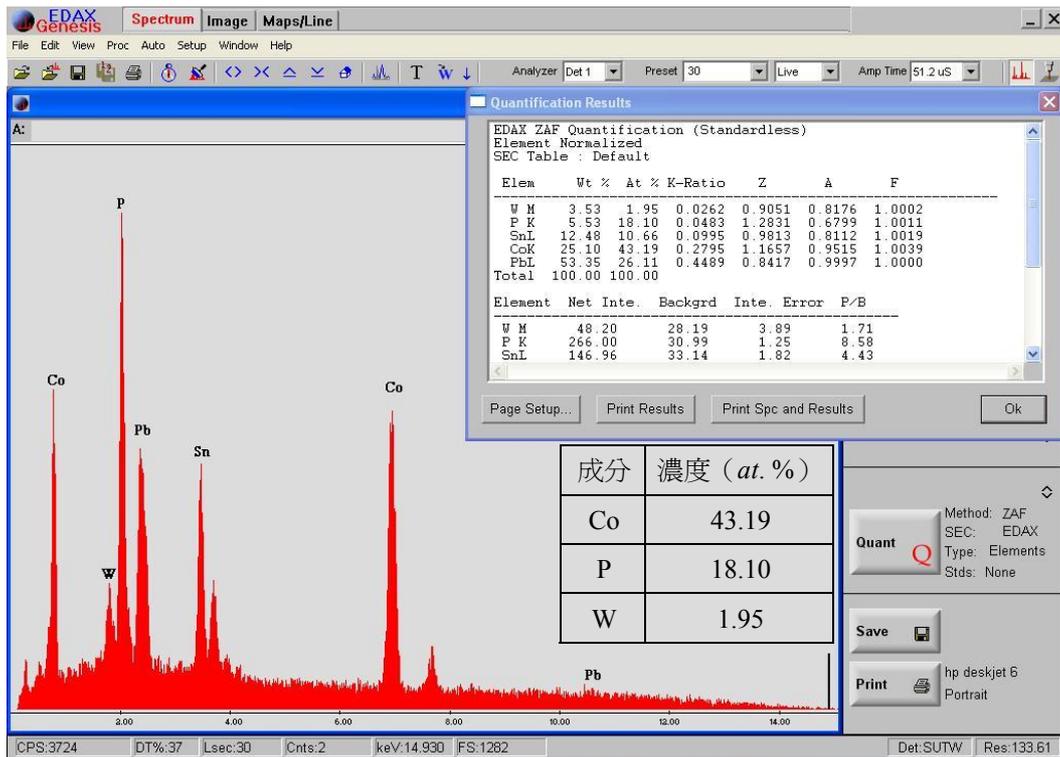


圖 4-25. 圖 4-24 中富磷區的 EDS 分析圖譜。

#### 4-5-2. 結晶結構對擴散阻擋能力之影響

圖 4-26 與 4-27 分別是以 pH 值 8.6 與 8.0 所析鍍的無電鍍鈷鎢磷薄膜試片，將其與融熔鋅錫進行 250°C、40 分鐘的時效熱處理之 SEM 截面形貌與 EDS 元素線掃描圖譜，無電鍍鈷鎢磷係依 4-2-5 節所述的鍍率條件鍍成 5 μm 厚的薄膜。

圖 4-26 與 4-27 所示之 EDS 元素線掃描的分析皆顯示錫元素並未擴散進入無電鍍鈷鎢磷薄膜擴內，其中 pH 值 8.0 的試片是複晶結構，而 pH 值 8.6 的試片是接近非晶態的奈米微晶結構，兩者皆具有磷、鎢等元素，其能填塞在晶界發揮對銅原子擴散阻障的效果。250°C、40 分鐘之液態時效試驗約消耗約 2 μm 左右的鈷鎢磷薄膜，因此對鋅錫而言，其阻障行為等同於犧牲型擴散阻障層。比較 pH = 8.0 與 8.6 兩組試片發現兩種薄膜與鋅錫的反應速率差異不大，以對鋅錫的擴散阻擋作用來說，以 pH = 8.0 的試片即能達成阻障的效果；再以鍍率的觀點來看，pH 值 8.6 的試片鍍到 5 μm 需要 7 小時 21 分鐘，8.0 的試片只需要 3 小時 35 分鐘，製程時間差異頗大，但考慮無電鍍鈷鎢磷薄膜也需要抵擋底部銅原子的擴

散，因非晶質結構對銅原子的阻擋效果較好，故 pH = 8.6 的條件鍍成之無電鍍鈷錳磷薄膜可能較為合適。

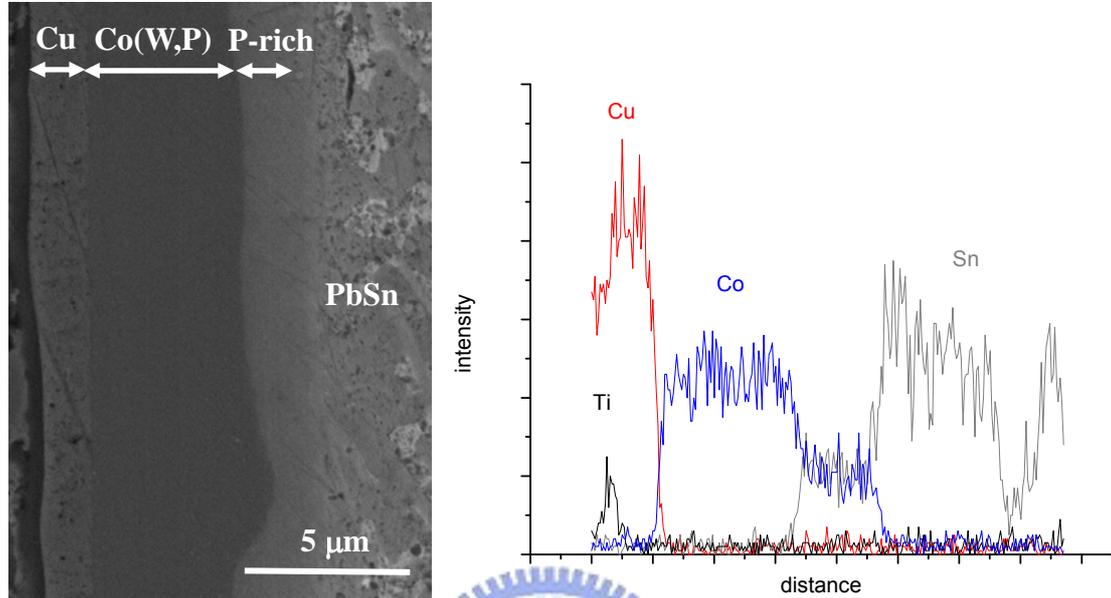


圖 4-26. pH = 8.6 鍍成之無電鍍鈷錳磷薄膜與融熔鋅錫反應的 SEM 橫截面圖及 EDS 元素線掃描分析圖譜。

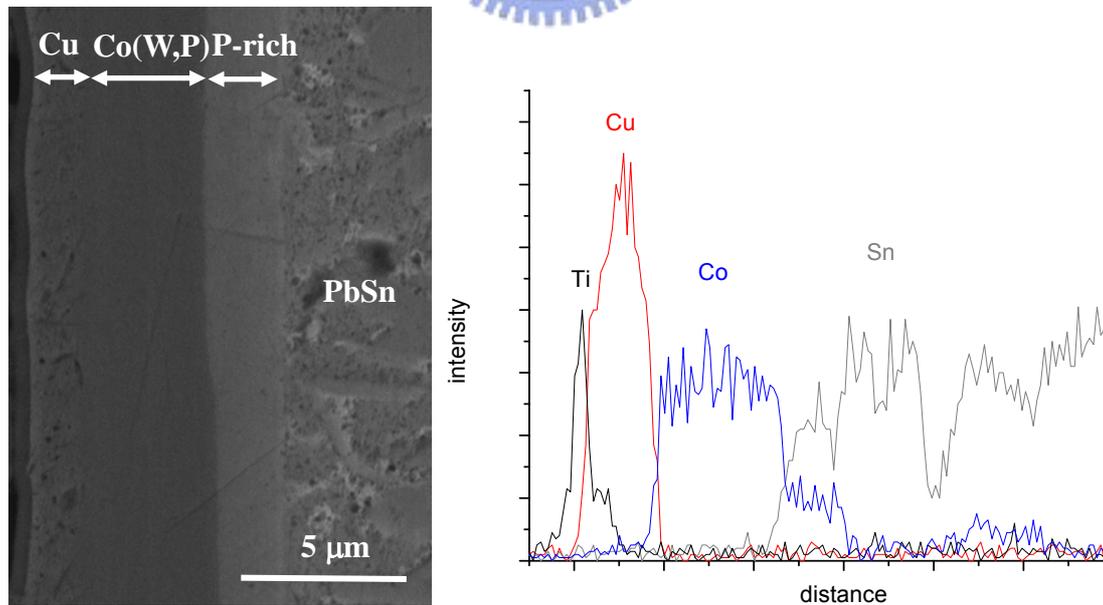


圖 4-27. pH = 8.0 鍍成之無電鍍鈷錳磷薄膜與融熔鋅錫反應的 SEM 橫截面圖及 EDS 元素線掃描分析圖譜。

### 4-5-3. 鎢對擴散阻障的影響

本項實驗的目的在探討鎢對擴散阻障的貢獻，故以未加入鎢酸鈉的鍍液（其它部分與表 3-2 同，pH值設定為 8.6，鍍膜厚度 8  $\mu\text{m}$ ）製作鈷磷合金薄膜，並進行 250°C，40 分鐘之液態時效試驗。圖 4-28 所示為鈷磷合金薄膜之液態反應試驗界面形貌，其結果與前一節所述之鈷鎢磷合金薄膜實驗結果相似，但膜層消耗速率較快（約消耗 3  $\mu\text{m}$ ），這項結果顯示加入 1 至 2 *at.*%的鎢可抑制合金反應，對無電鍍薄膜對錐錫的阻擋能力有一定程度的幫助；且就銅製程的觀點觀之，加入鎢可以大幅提升薄膜對銅原子的阻擋能力，故在鈷磷合金薄膜裡加入鎢有其價值存在。界面處形成的化合物亦以EDS進行分析，其結果顯示鈷與磷的比例非常接近 2：1，故應為 $\text{Co}_2\text{P}$ 介金屬相（見圖 2-29）。

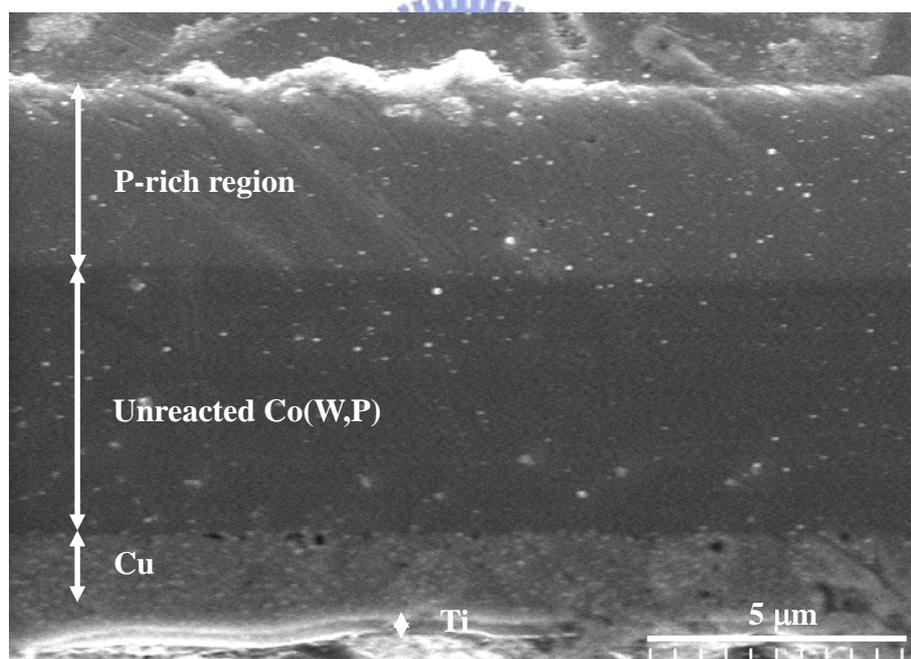


圖 4-28. 無電鍍鈷磷合金薄膜的液態時效試驗界面形貌。

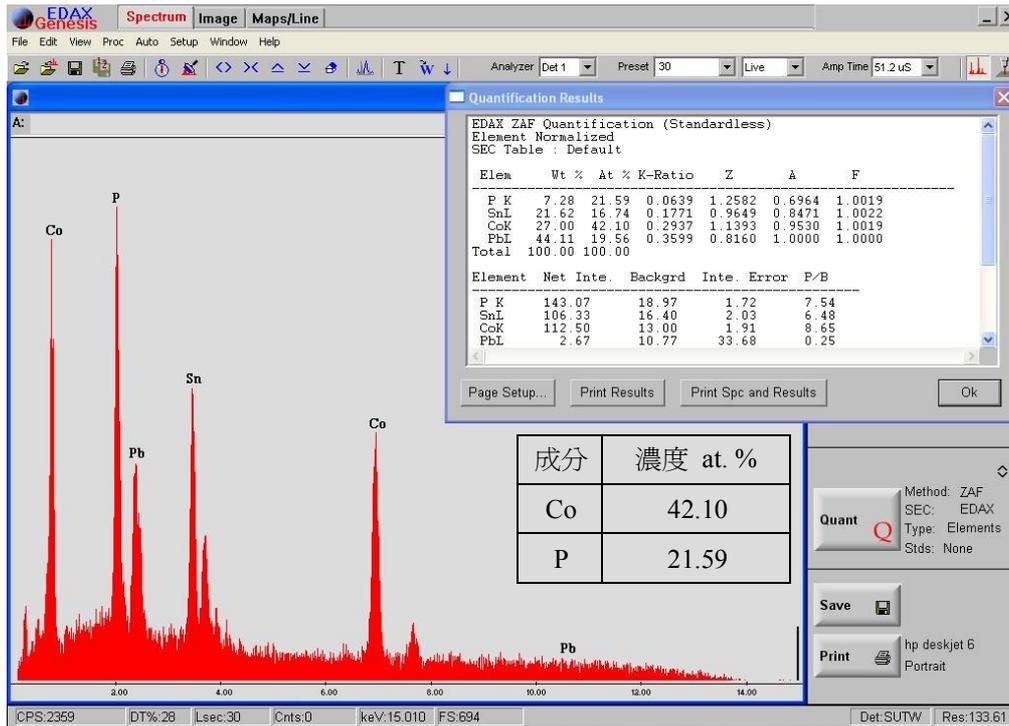


圖 2-29. 圖 4-28 中富磷區的 EDS 分析圖譜。

#### 4-5-4. 薄膜的晶粒成長現象

在長時間的熱處理後，非晶質結構的材料會產生再結晶、晶粒成長的現象；複晶材料的晶粒也會逐漸成長，我們把鍍在銅基板上的薄膜作 250°C 長時間熱處理後也觀察到相同現象。如圖 4-30 所示，將奈米微晶結構的薄膜（析鍍條件為 pH 值 = 8.5，在此條件下薄膜的成分分佈可以參考圖 4-7 的結果：磷含量約在 8 至 9 at.% 之間，鎢約在 1.6 至 1.2 at.% 之間）長時間退火後，繞射峰逐漸出現（包括鈷與銅的繞射峰）。以擴散的角度來看，非晶質結構的薄膜若是發生晶粒成長後則擴散阻擋能力有下降之虞，但如前所述，鎢、磷元素對晶界的填塞將可發揮擴散阻障效應[4,28]，因此這一部分對可靠度的影響估計不會太嚴重。

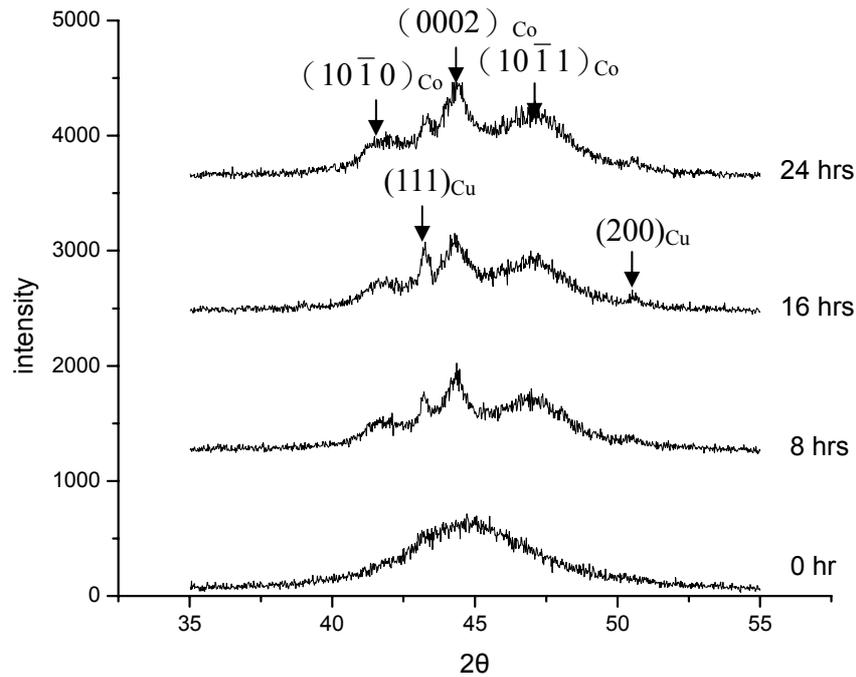


圖 4-30. 250°C 不同時間熱處理之 Co(W,P)薄膜的 X-光繞射圖譜。

#### 4-5-5. 固態時效試驗

圖 4-31 所示為無電鍍鈷鎢磷薄膜與鋅錫經 150°C、200 小時的固態反應試驗之結果，鈷鎢磷薄膜厚度約為 1.25 μm。由圖中可以看到許多針狀介金屬相自界面處長出，經過EDS分析後鑑定為CoSn<sub>2</sub>，與 250°C液態反應試驗所生成的介金屬相相同，因此圖 4-20 中分散於鋅錫中之針狀CoSn<sub>2</sub>相應為界面長出之介金屬相發生散裂 (Spallation) 後進入鋅錫區之結果。在介金屬相下層同樣是含有鈷、錫、磷、鉛、鎢等數種不同的元素的區域，也與液態處理時相同。最下層深灰色部分則是未被反應的鈷鎢磷合金。

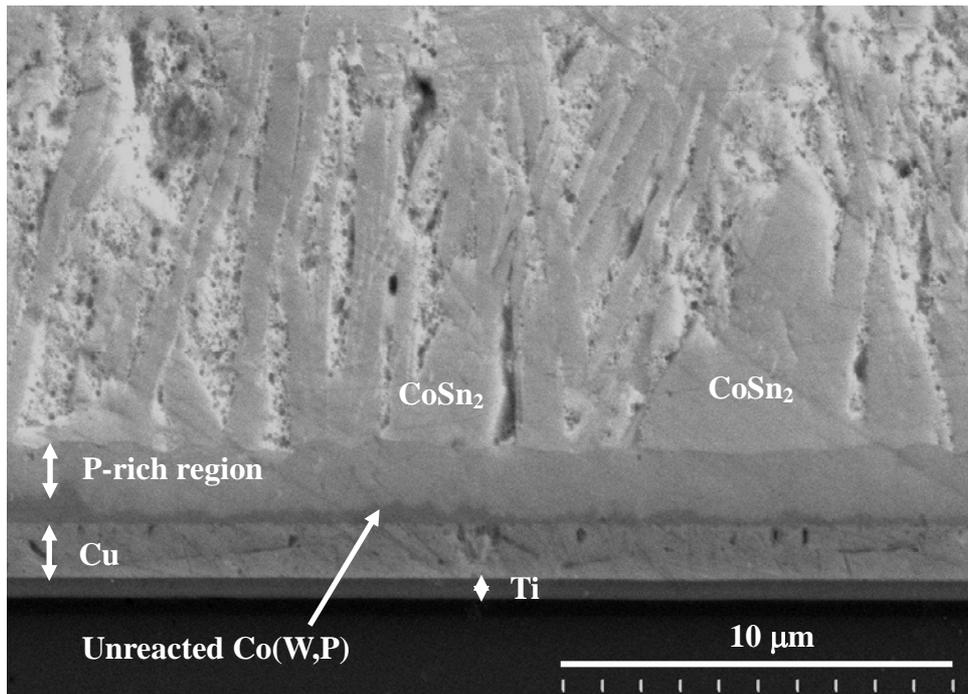


圖 4-31. 無電鍍鈷鎢磷薄膜與鉍錫經 150°C、200 小時的固態時效試驗後之 SEM 形貌。



圖 4-32 為厚度 1.70  $\mu\text{m}$  的薄膜退火 0 小時至 1000 小時的試片。試片經過長時間的時效熱處理後，鉍錫與薄膜的界面處針狀的  $\text{CoSn}_2$  出現在薄膜與鉍錫之間，以及下層的高磷含量區域；所有試片的界面反應大致相同，未生成新的介金屬相。圖 4-33 是經 150°C、1000 小時固態時效熱處理之無電鍍鈷鎢磷薄膜與鉍錫的 SEM 橫截面圖及 EDS 元素線掃描分析圖譜，顯然經 1000 小時時效處理之後，錫原子仍被阻擋在界面處，不會擴散進入銅層與銅發生反應，此亦印證無電鍍鈷鎢磷薄膜對鉍錫具備優良的擴散阻障能力。

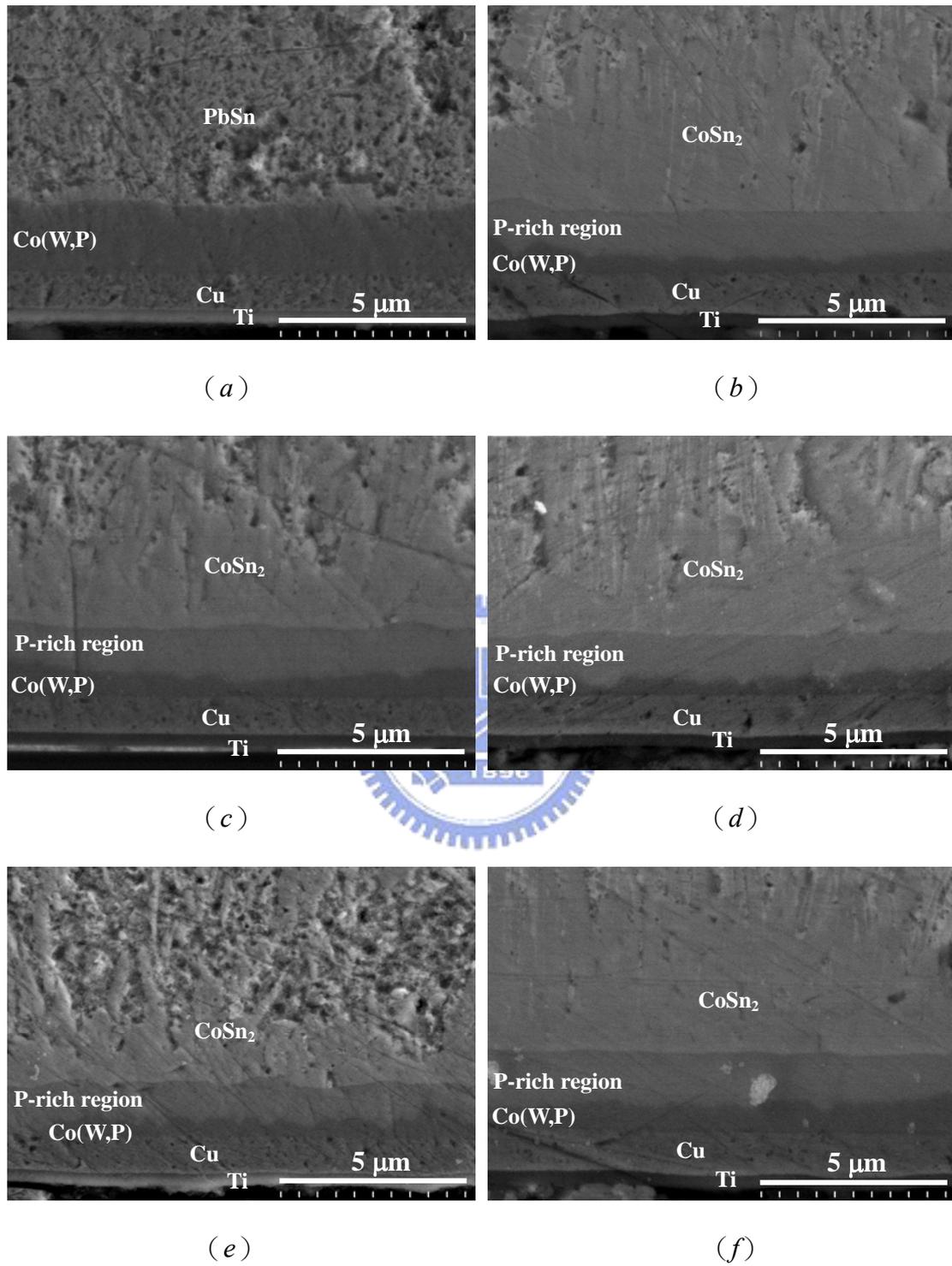


圖 4-32. 150°C 固態時效：(a) 0 小時；(b) 200 小時；(c) 400 小時；(d) 600 小時；(e) 800 小時；(f) 1000 小時之試片 SEM 橫截面圖。

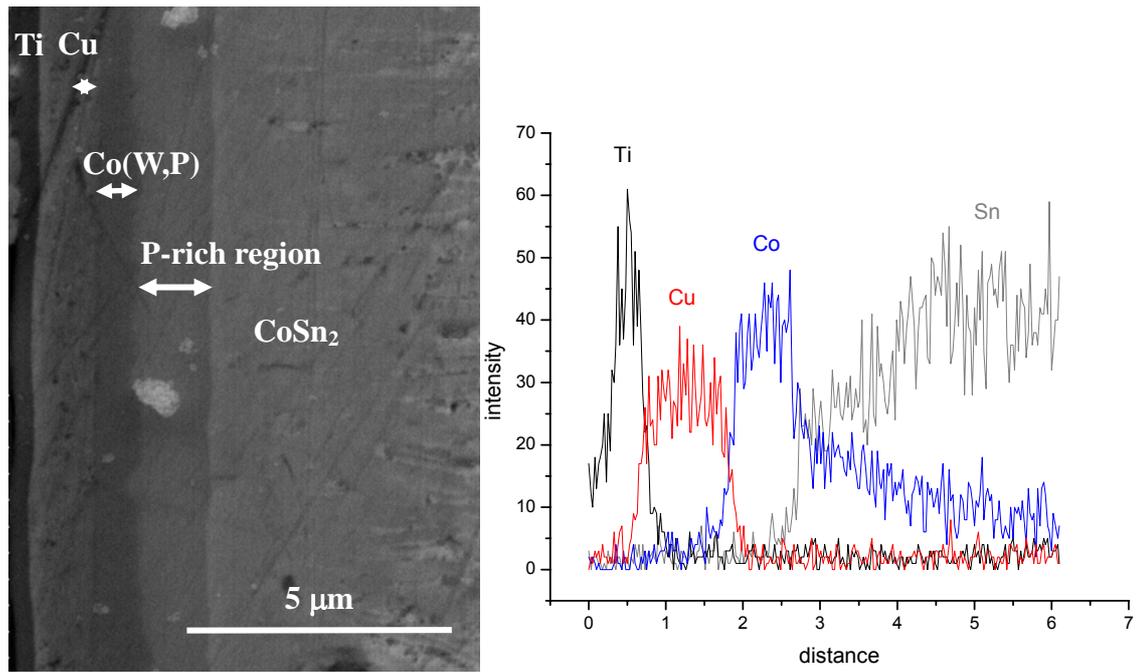


圖 4-33. 經 150°C、1000 小時固態時效之無電鍍鈷錫磷薄膜與銲錫的 SEM 橫截面圖及 EDS 元素線掃描分析圖譜。



## 第五章

### 結 論

- (1) 鍍液的 pH 值對薄膜的許多方面性質均有重要的影響。實驗結果顯示，在 pH 值 8.0 至 9.0 範圍內，鍍率有隨著 pH 值上升而降低的趨勢，理由是因為鈷之析出量減少，而這個現象間接導致了薄膜中磷含量也隨著 pH 值的上升而增加；磷含量上升的結果同時也導致薄膜結晶程度降低，而鍍率減緩則使得薄膜析鍍時因為氣體產生或沉積快速造成之缺陷更少，因此薄膜表面更為緻密。經過分析與比較之下，鍍浴環境 90°C、pH 值 = 8.6 是兼顧擴散阻擋效果（能析鍍成接近非晶質結構的薄膜）、析鍍速率與表面緻密度的最佳條件。
- (2) 在改變鍍液中鎢酸鈉（0 至 10 g/500ml）的濃度實驗中，鍍率隨著鎢酸鈉加入量的增加先上升後降低；而薄膜的成分除了鎢含量緩慢上升外，其它成分並無明顯趨勢。
- (3) 鍍液長時間使用後由於鍍液中離子濃度的改變導致磷含量降低，造成薄膜之結晶度隨著析鍍時間而逐漸增加。因此為避免這個現象影響鍍膜條件的一致性，鍍液體積與試片表面積比必須提高（一般需大於 40），且析鍍一段時間後就須將鍍液更新（本實驗為 3 小時）。
- (4) 固態以及液態時效試驗顯示，無電鍍鈷鎢磷薄膜能有效地阻擋銅與錒錫之交互擴散，確實具備優良的擴散阻障能力。SEM/EDS 分析顯示，鈷鎢磷薄膜與錒錫會在界面發生合金反應產生針狀  $\text{CoSn}_2$  介金屬相，其反應類似無電鍍鎢磷薄膜應用於底層金屬化生成  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相的行為；對於錒錫而言，無電鍍鈷鎢磷薄膜基本上屬於犧牲型擴散阻障層，但填塞在奈米微晶晶界的磷、鎢等元素所發揮之阻障的效果亦具備填塞型阻障層之行為。 $\text{CoSn}_2$  相的反應生成熱為  $-12 \text{ kJ/mol}$ ，高於  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相的  $-25 \text{ kJ/mol}$ ，以熱力學的觀點

而言， $\text{CoSn}_2$ 相較難形成，故無電鍍鈷鎢磷薄膜之阻障能力應優於無電鍍鎳磷薄膜，其具有取代無電鍍鎳磷薄膜成爲新一代銅製程晶片覆晶接合之擴散阻障層之潛力。

- (5) 1 至 2 *at.*% 鎢的加入有助於減緩薄膜與錒錫間合金化反應的速率與增加擴散阻擋能力；再加上它加入後對於銅原子阻擋能力的強化作用，預期將更有助於晶片在長時間使用時可靠度的提升。



## 未來研究與展望

電子產品不斷追求更高密度、更高效能的目標，因此體積最小、電性最佳的覆晶式封裝法將是未來主流的晶片連線技術；而對於覆晶封裝中作為電信通路以及固定晶片用的錫錫凸塊各界也不斷尋求可靠度更高、效能更好的材料。本論文提出一種新的 UBM 擴散阻擋層材料選擇—無電鍍鈷鎢磷合金，經過一系列的實驗證實它能有效阻止錫擴散。實驗首先針對鍍液的成分與環境作調整，尋求兼具擴散阻擋效果、且析鍍速率與薄膜品質均能被接受的條件；但這些調整都限制於鍍浴本身的變數，對於廣泛應用在電鍍、無電鍍製程中的外在添加物如光澤劑、促進劑等在本實驗中並無多作嘗試。而在往後研究裡若能找到適用的添加劑，相信對薄膜性質與擴散阻擋效能會有進一步的提升。

在實驗後半段我們探討薄膜與錫錫的介面反應行為，對於鈷與錫介金屬相的生長機制已有初步了解，同時也發現鎢能夠增加擴散阻擋的效能；但是磷對於鈷與錫之間合金化反應的影響卻不甚明顯。由過去的研究裡我們知道當磷含量超過 12 at.% 後薄膜將轉為非晶質結構，對於不會與鈷反應的銅原子具有優異的阻擋效果；但是當薄膜與高活性金屬錫接觸後，薄膜的阻擋效果將由反應速率所主導。在這其中若能找出磷的含量對於反應速率之關係，對於往後薄膜最佳化條件的選擇將有決定性的影響。

UBM 材料除了擴散阻擋能力外，還需要考慮如抗電致遷移能力、接點機械性質（疲勞強度與衝擊強度）等特性，由於無電鍍鈷是種新穎的 UBM 材料，這些資料目前尚不足，都有待未來被進一步的研究探討。

## 參考文獻

1. John H. Lau, *Flip Chip Technologies*, McGraw-Hill, New York, (1996), p.1-26.
2. S.T. Chen and G.S. Chen, "Characterization of ultra thin electroless barriers grown by self-aligned deposition on silicon based dielectric films", *J. Electrochem. Soc.*, **151**(2004), p.99-105.
3. 顏慧婷, "以無電鍍技術沉積鈷磷合金應用於錒錫擴散阻障層之研究", 國立交通大學材料與科學工程學系, 碩士論文, 民國 94 年。
4. A. Kohn, M. Eizenberg, Y. Shacham-Diamand and Y. Sverdlov, "Characterization of electroless deposited Co(W,P) thin film for copper metallization", *Mater. Sci. Eng.*, **A302**(2001), p.18-25.
5. A. Kohn, M. Eizenberg, Y. Shacham-Diamand, B. Israel and Y. Sverdlov, "Evaluation of electroless deposited Co(W,P) thin film as diffusion barriers for copper metallization", *Microelectronic Engineering*, **55**(2001), p.297-303.
6. A. Kohn, M. Eizenberg and Y. Shacham-Diamand, "The role of microstructure in nanocrystalline conformal  $\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.02}\text{P}_{0.08}$  diffusion barriers for copper metallization", *Applied Surface Science*, **212-213**(2003), p.367-372.
7. R. Singh and R.K. Ulrich, "High and low dielectric constant materials", *Electrochem.*, **7** (1999), p.26.
8. S. Hymes, S.P. Murarka, C. Shepard and W.A. Lanford, "Passivation of copper by silicide formation in dilute silane", *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), p.4263.
9. P.J. Ding, W.A. Landford, W. Wang, S. Hymes and S.P. Murarka, "Low-temperature passivation of copper by doping with Al or Mg", *Thin Solid Films*, **262**(1995), p.234-241.
10. J.M. Sterigerwald, S.P. Murarka, R.J. Gutmann, D.J. Duquette, "Chemical process

- in the chemical mechanical polishing of copper”, *Mat. Chem. Phys.*, **41**(1995), p.217.
11. C.W. Kaanta, S.G. Bombardier, W.J. Cote, W.R. Hill, G. Kerszykowski, H.S. Landies, D.J. Poindexter, C.W. Pollard, G.H. Ross, J.G. Ryan, S. Wolff, J.E. Cromin, “Dual damascene: a ULSI wiring technology”, *IEEE VMIC Conf.*, (1991), p.144.
  12. James W. Mayer and S.S. Lau, *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Macmillan, New York, (1990), p160-162.
  13. Robert H. Havemann, and James A. Hutchby, “High performance interconnects: An integration overview”, *Proceedings of the IEEE*, Vol.89, No.5, May 2001.
  14. 謝宗雍，*微電子材料與製程*，第十章，電子封裝技術，p385-467，2000年。
  15. Peter Van Zant, *Microchip Fabrication*, 4<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York, (2000), p.560-561.
  16. Leif Halbo and Per Ohlckers, *Electronics Components, Packaging and Production*, University of Oslo, Norway, (1995).
  17. Marc-Aurele Nicolet, “Diffusion barriers in thin films”, *Thin Solid Films*, **52**(1978), p.415.
  18. T. Hodas and M. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, Weinheim, New York, (1994), p.9-14.
  19. S.F. Tai, A. Ourdjini, Y.L. Khong, V.C. Venkatesh and M. N. Tamin, “Effect of phosphorus content and solid state aging on intermetallic formation between lead-free Sn-Ag-Cu solder and electroless nickel/immersion gold under bump metallurgy”, *Electronic Materials and Packaging*, 2002 International Symposium on Advance Packaging Materials.
  20. Sabine Anhock, Andreas Ostmann, Hermann Oppermann, Rolf Aschenbrenner and Herbert Reichl, “Reliability of electroless nickel for high temperature

- applications”, *Electronic Materials and Packaging*, 1999 International Symposium on Advance Packaging Materials.
21. K.C. Hung, Y.C. Chan and C.W. Tang, “Metallurgical reaction and strength of electroless Ni-P solder joints for advanced packaging applications”, *J. of Mater. Sci.*, **11**(2000), p.587-593.
  22. Young-Doo Jeon, Kyung-Wook Paik, Kyung-Wook Bok, Woo-Suk Choi and Chul-Lae Cho, “Studies of electroless nickel under bump metallurgy-solder interfacial reactions and their effects on flip chip solder joint reliability”, *J. Electro. Mater.*, **31**(2002), p.520.
  23. Haijing Lu, Cheah Li Kang, Stephen C.K. Wang and Hao Gong, “Evaluation of commercial electroless nickel chemicals for a low cost wafer bumping process”, *Semicond. Sci. Technol.*, **17**(2002), p911-917.
  24. K.C. Hung and Y.C. Chan, “Study of Ni<sub>3</sub>P growth due to solder reaction assisted crystallization of electroless Ni-P metallization”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**(2000), p.1755-1757.
  25. Thaddeus B. Massalski (editor-in-chief), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2<sup>nd</sup> ed., ASM International, Materials Park, Ohio, (1990).
  26. K. Hüller, M. Sydow and G. Dietz, “Magnetic anisotropy, magnetostriction and intermediate range order in Co-P alloys”, *J. Magn. Mater.* **53** (1985), 269–274.
  27. M. Paunovic, P.J. Bailey, R. G. Schad and D.A. Smith, “Electrochemically deposited diffusion barriers”, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1994), p.1843.
  28. K. Hono, D.E. Laughlin, “Evidence of phosphorous segregation in grain boundaries in electroless-plated Co-P thin film”, *J. Magn. Mater.* **80** (1989), L137–141.
  29. E.J. O’Sullivan, A.G. Schrott, M. Paunovic, C.J. Sambucetti, J.R. Marino, P.J. Bailey, S. Kaja and K.W. Semkow, “Electrolessly deposited diffusion barrier for

- microelectronics”, *IBM J. Res. Develop.*, **42**(1998), p.607.
30. Ichiro Koiwa, Masahiko Usuda and Tesuya Osaka, “Effect of heat-treatment on the structure and resistivity of electroless Ni-W-P alloy films”, *J. Electrochem. Soc.*, **135**(1988), p.1222-1228.
31. K. Aoki and O. Takano, “Corrosion characteristics of crystalline and amorphous electroless nickel-tungsten-phosphorus deposits”, *Plat. Surf. Finishing*, **73**(1986), p.136-141.
32. Milan Paunovic and Mordechai Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York, (1998).
33. 莊萬發，*無電解鍍金-化學鍍金技術*，復漢出版社，(1996)。
34. 曾威綱，“無電鍍鈷合金薄膜對銅矽擴散阻障效能之研究”，逢甲大學，碩士論文，民國 91 年。
35. G.O. Mallory and J.B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, AESF, Orlando, Florida, USA, (1990).
36. Y. Sverdlov and Y. Shacham-Diamand, “Electroless deposition of Co(W) thin films”, *Microelectronic Engineering*, **70**(2003), p.512-518.
37. N. Petrov, Y. Sverdlov and Y. Shacham-Diamand, “Electrochemical study of the electroless deposition of Co(P) and Co(W,P) alloy”, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(2002), p.C187-C194.
38. E.J. Podlaha and D. Landolt, “Induced codeposited III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron”, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997), p.1672-1680.
39. K.M. Gorbunova (Ed.), *Physico-chemical Origins of the Chemical Reduction of Cobalt*, Science Publishing, Moscow, (1974).
40. P. Ratchev, R. Labie and E. Beyne, “Nanohardness study of CoSn<sub>2</sub> intermetallic layers formed between Co UBM and Sn flip-chip solder joints”, *Proceedings of 6<sup>th</sup> Electronic Packaging Technology Conference*, (2004), p.339-342.

41. L. Magagnin, V. Sirtori, S. Seregni, A. Origo and P.L. Cavallotti, “Electroless Co-P for diffusion barrier in Pb-free soldering”, *Electrochimica Acta*, **50**(2005), p.4621-4625.
42. B.D. Cullity and S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3<sup>rd</sup> ed., Prentice Hall, New Jersey, (2001), p.182-183.
43. H.W. Simpson and D.R. Brambley, “The magnetic and structure properties of bulk amorphous and crystalline Co-P alloys”, *Phys. Stat. Sol.(b)*, **43**(1971), p.291.
44. M. Paunovic, T. Nguyen, R. Mukherjee, C. Sambucetti and L. Romankiw, “Empirical modeling and response surfaces for electroless Co deposition process”, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1995), p.1495.
45. H.S. Liu, J. Wang and Z.P. Jin, “Thermodynamic optimization of the Ni-Sn binary system”, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **28**(2004), p.363-370.
46. M. Jiang, J. Sato, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, “A thermodynamic assessment of the Co-Sn system”, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **28**(2004), p.213-220.