

微陽極導引電鍍法製作微銅柱之研究

林景崎*、江士標、張庭綱、黃聖原

Research of Fabricating Copper Microcolumn by Micro Anode-guided Electroplating

Jing-Chie Lin*, Shi-Biao Jiang, Ting-Kang Chang, Sheng-Yuan Huang

摘 要

探討微陽極導引電鍍法之理論以及兩極偏壓與間距對質量傳輸造成之影響，並間接影響微銅柱之形貌。以固定間距(10 μm)並控制微陽極(白金線直徑 125 μm)以間歇運動自陰極(1 公分見方之鍍銅矽晶片)表面向上移動，施加偏壓(2.6 V、2.8 V、3.0 V 及 3.2 V)在硫酸銅鍍液下進行微電鍍研究。另一方面則是固定偏壓(2.6 V)，以不同間距(1、5、20 及 40 μm)析鍍並進行研究。微銅柱之表面形貌以掃描式電子顯微鏡進行觀察，結果發現：銅柱形貌受兩極偏壓大小影響極大。偏壓為 2.6 V 時，銅柱的表面平滑柱徑平均；偏壓為 3.2 V 時，銅柱表面凹凸不平外觀如珊瑚狀。兩極間距越小(1 μm)，微銅柱柱徑較不平整會有節狀出現，兩極間距越大(40 μm)，微銅柱較平整但柱徑較大。本研究選擇電位從 2.6 V 至 3.2 V，由於成長速率過慢，微陽極導引電鍍法不適用於低於 2.6 V，而高於 3.2 V 銅柱外觀型態並不理想。最後，歸納得出微銅柱製作之最佳條件並提出微電鍍之機制。

關鍵詞：微陽極導引電鍍；微銅柱。

ABSTRACT

Micrometer copper columns (roughly 50 μm in diameter) were fabricated by a patented process named as micro anode guided electroplating (MAGE). In this process, a micro anode (made of Pt wire 125 μm in diameter) was controlled to depart from the cathode intermittently (1 \times 1 cm^2 silicon coated with 1.8 μm copper) under optimized biases to fabricate copper micro-columns in an acidic CuSO_4 bath ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200 g/L, H_2SO_4 65 g/L and 35 g/L, HCl 1mL). The surface morphologies of the copper micro columns, examined by scanning electron microscopy (SEM), depended on the bias applied between the electrodes. The microcolumn obtained at a bias of 2.6 V, displayed uniform diameter and smooth surface. In contrast, the micro column fabricated at a bias of 3.2 V was coralline and displayed rough surface. The sem morphology of microcolumns was also influenced by the gap in each intermittent step. A short gap (e.g. 1 μm) led to nodose microcolumn with rough surface but a long gap (e.g. 40 μm) led to uniform microcolumn with

國立中央大學機械工程研究所

Department of Mechanical Engineering, National Central University, Taiwan.

* 連絡作者：jclincom@rs250.ncu.edu.tw

smooth surface. In this work, practical range of bias was chosen from 2.6 to 3.2 V because the growth rate of the microcolumn was too slow under biases less than 2.6 V, and coralline microcolumn was not acceptable under biases greater than 3.2 V. In comparison with the microcolumns fabricated in various conditions, we obtained the optimal conditions to attain the qualified copper microcolumns.

Keywords: Micro anode-guided electroplating(MAGE); Copper microcolumn.

1. 前言

積體電路製程技術應用在製作微機械結構時常會遇到一些問題，其中主要瓶頸便是當微結構或元件需要較大的側邊厚度及深寬比時，若利用濺鍍、物理氣相沈積、化學氣相沈積等薄膜技術來製造此種厚膜並不恰當。為了因應製作高厚度、高深寬比、甚或三度空間之微結構的需求，乃有三度空間微製造研究相繼被提出。例如光刻鑄模技術^[1,2]、雷射光刻鑄模(Laser LIGA)技術^[3,4]、或類光刻鑄模(LIGA-like)技術等。應用這些製程技術可獲得較大的深寬比和較佳的側面性質，典型的製品如微齒輪、微馬達、微渦輪等微機械結構^[5]，然而雖然號稱三度空間製造技術，實質上僅為兩度空間再加上一厚度所構成的二度半空間結構，若想做出類似針狀物、螺旋線、空心管等三度空間之微小元件仍是十分困難，甚至是不可能的事。在 Wallenberger 和 Boman 的研究^[6]中提到：LCVD(Laser-assisted chemical vapour deposition)技術可做出螺旋狀彈簧，Ikuta、Hirowatari 和 Ogata 的研究^[7]提出：立體紫外線光蝕法(Ultraviolet stereo lithography)可製作出螺旋彈簧和曲線管的形狀。有鑑於現今微製造技術的瓶頸，加上其它還有設備昂貴、對環境要求高、加工速度緩慢等問題，麻省理工學院學者 Hunter 等人於 1996 年率先提出『局部微電析』^{[8][9]}，一改過去以材料消除(Removal)為主的製程技術，而以析鍍長出(Growth)的方式建立微結構，成功製作微米範圍的鍍柱和螺旋線狀物等微小元件。為了提升產物之良率，微電鍍之機制討論是必要的。

2. 實驗方法

陽極材料採用(Gredmann)直徑 125 μm 白金絲，其純度為 99.99%，鑲埋於環氧樹脂之中，使用 2000

號砂紙研磨露出白金之後，再使用 0.3 μm 之氧化鋁粉進行拋光。陰極為鍍銅矽晶片 $10 \times 20 \text{ mm}^2$ ，但只露出 1 公分見方，陽極以螺絲固定在 Z 軸微動平台的塑鋼夾頭上，陰極則用壓克力固定於電鍍槽內。鍍液為 0.801M 硫酸銅鍍液，成分為 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200 g/L, H_2SO_4 65 g/L, HCl 1 mL。

2.1 兩極偏壓影響之實驗條件

控制 Z 軸微動機構使上升步徑 10 μm ，上升總高為 1000 μm ，而施加偏壓為 2.6 V、2.8 V、3.0 V 及 3.2 V，進行研究。

2.2 兩及間距影響之實驗條件

固定電壓源為 2.6 V，以不同上升步徑 1 μm 、5 μm 、20 μm 及 40 μm ，上升總高為 1000 μm ，進行研究。

3. 結果與討論

金屬離子在鍍浴中以擴散(Diffusion)、對流(Convection)、遷移(Migration)三種方式進行物質移動^[10]離子之濃度梯度(Concentration gradients)，形成離子擴散運動；壓力梯度(Pressure gradients)，形成離子對流運動；電位梯度(Electrical potential gradients)形成離子遷移運動，其中擴散為最慢的物質移動。質傳通量可以利用 Nernst-Planck 方程式來表示：

$$J = -D \nabla C - \frac{z F}{RT} D C \nabla \phi + C v \quad (1)$$

J：質傳通量($\text{mol/s} \cdot \text{cm}^2$)，R：氣體常數($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)，T：絕對溫度 (K)，F：法拉第常數；charge on one mole of electrons (C)， z_j ：價數 (none)， $\partial \phi / \partial x$ ：電位梯度，D：擴散係數 (cm^2/s)， $\partial C_i / \partial x$ ：濃度梯度

(mol/cm)，由擴散造成之質傳通量表示如下：

$$J_{diff} = -D \nabla C \quad (2)$$

由電遷移造成之質傳通量表示如下

$$J_{mig} = -\frac{zF}{RT} DC \nabla \phi \quad (3)$$

由流體對流造成之質傳通量表示如下

$$J_{con} = C v \quad (4)$$

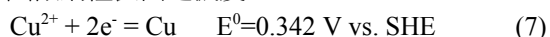
圖 1(a)為微陽極導引電鍍局部示意圖，設兩極間距為 g ，微銅柱半徑為 r ，白金線直徑為 $125 \mu\text{m}$ ，圖 1(b)為離子擴散之面積，可由計算公式得知，如(5)式。虛線包圍之鍍液體積計算公式如(6)式。當開始電鍍時，在局部區域之電遷移質傳與擴散質傳便開始進行，離子擴散質傳發生在離子濃度不均之處，由(2)式得知；而離子電遷移質傳發生在有電位差之處，由(3)式得知。圖 1(b)為銅離子擴散質傳方向示意圖，離子從虛線外擴散至虛線內；圖 1(c)為銅離子電遷移質傳方向示意圖，離子隨著電力線方向移動，從陽極到陰極還原成爲金屬銅。開始電鍍時內外濃度差較小，故主要以電遷移質傳爲主，虛線包圍範圍內之銅離子消耗開始減少之後，內外濃度差開始變大，擴散質傳就產生了。因此虛線範圍內之離子濃度減少，由電遷移造成之質傳也開始變小，離子補充轉由擴散質傳爲主。本研究鍍液爲靜止，所以可不考慮對流造成之質傳。

$$A = 2\pi \int_0^{r+g} \left(r + \frac{62.5-r}{r+g}x\right) dx \quad (5)$$

$$V = \pi \int_0^{r+g} \left(r + \frac{62.5-r}{r+g}x\right)^2 dx - \frac{2}{3}\pi r^3 \quad (6)$$

銅之還原反應及電位如(7)式，量出各偏壓下之

陰極電位並利用 Nernst equation，如(8)式所示，可算出微銅柱表面之濃度。



$$E = E^0 + \frac{RT}{v_e F} \ln \{c_{ox} / c_{red}\} \quad (8)$$

帶入 $E^0 = 0.342 \text{ V}$ ， $v_e = 2$ 以及 $RT/F = 0.059$ 可得(9)式

$$E = 0.342 + \frac{0.059}{2} \log \{Cu^{2+}\} \quad (9)$$

在偏壓 2.6V、2.8V、3.0 及 3.2V 時，量到的陰極電位分別爲 0.30 mV、0.295 mV、0.292 mV 及 0.288 mV vs. SHE，帶入(9)式得到各電位下之微銅柱表面銅離子濃度爲 $3.78 \times 10^{-2} \text{ M}$ 、 $2.55 \times 10^{-2} \text{ M}$ 、 $2.02 \times 10^{-2} \text{ M}$ 及 $1.48 \times 10^{-2} \text{ M}$ 。

圖 2(a)爲施加偏壓 2.6V 析鍍之微銅柱 SEM 圖，圖 2(b)爲施加偏壓 3.2V 析鍍之微銅柱 SEM 圖，兩極間距皆爲 $10 \mu\text{m}$ ，可見由低偏壓(2.6V)析鍍之微銅柱直立且平整，而高偏壓(3.2V)析鍍之微銅柱崎嶇不平且成麻花狀。圖 3 爲微銅柱平均柱徑及成長速率與偏壓之關係圖，可見偏壓越大平均柱徑越大，柱徑變化率也越大，析鍍速率也越快。

圖 4 爲偏壓 2.6V 兩極間距 $10 \mu\text{m}$ 條件下，圖 1(a)中之銅離子濃度以及虛線內外之濃度差在成長 $10 \mu\text{m}$ 之過程中之變化，可見虛線內濃度由 0.801 M 隨著銅柱之成長而減少至 $3.775 \times 10^{-2} \text{ M}$ ，而內外濃度差隨之增大，這段過程佔了微銅柱成長 $10 \mu\text{m}$ 之 4%。而由(2)式與(3)是可知擴散質傳是以濃度差爲主，而電遷移質傳而以濃度與電位梯度爲主，故擴散質傳佔了整個過程之 96%，電遷移質傳很小可忽略，而其他偏壓(2.8V、3.0V 及 3.2V)也是同樣之趨

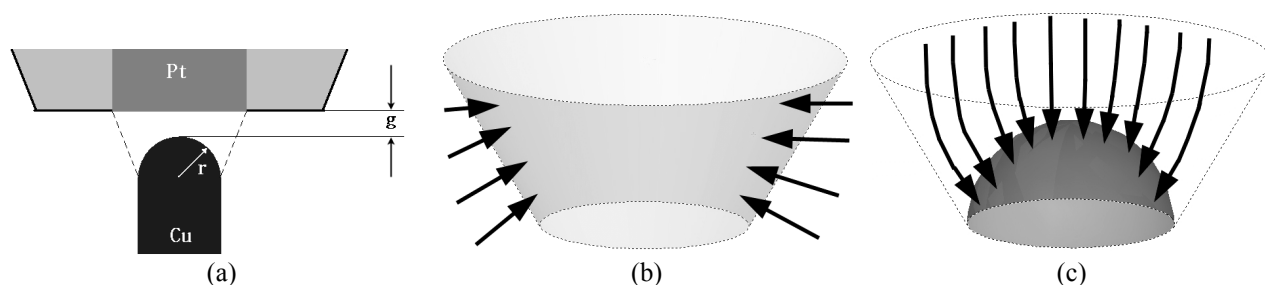


圖 1 (a) 微電鍍局部示意圖，(b) 擴散質傳示意圖，(c) 電遷移質傳示意圖。

Figure 1 (a) The schematic of MAGE; (b) The schematic of diffusion mass transfer; (c) The schematic migration mass transfer.

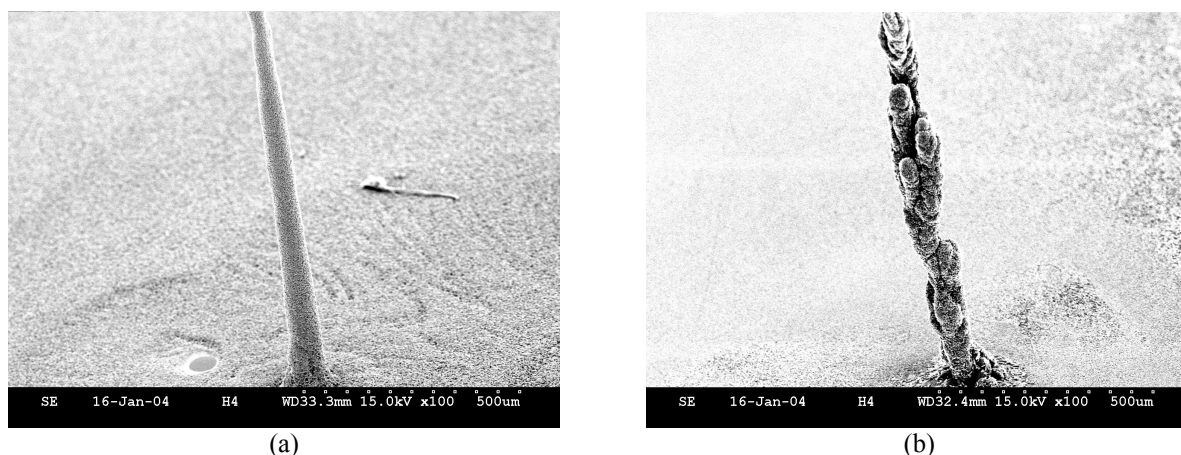


圖 2 間距 10 μm 條件下析鍍之微銅柱 SEM，析鍍偏壓 (a) 2.6V，(b) 3.2 V。

Figure 2 The SEM of copper microcolumns with 10 μm of gap and electroplating bias (a) 2.6 V, (b) 3.2V.

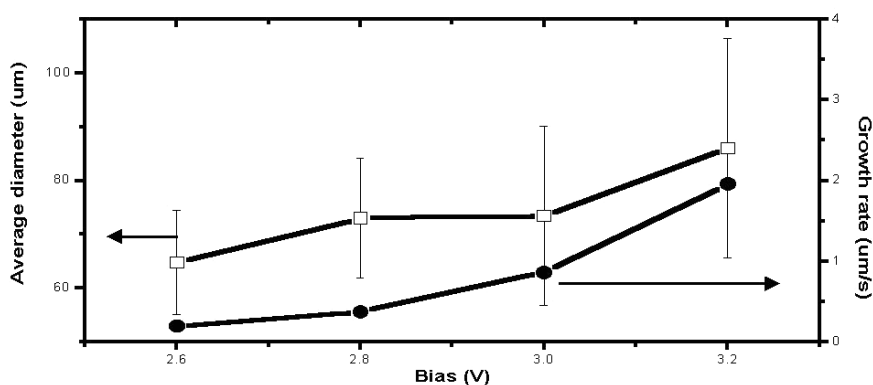


圖 3 平均柱徑及成長速率與偏壓之關係。

Figure 3 The relationship between average column diameter and growth rate and electroplating bias.

勢，所以微電鍍以間距 10 μm 之條件主要以擴散質傳為主。

由上述知擴散質傳之重要性，圖 5 為擴散質傳率與離子消耗率隨偏壓變化之關係圖，可見偏壓小時(2.6V)質傳率大於離子消耗率，故離子補給充裕，微銅柱生成均勻；偏壓大時(3.2V) 離子消耗率大於質傳率，離子補給不足，故微銅柱生成不均勻。擴散質傳率為質傳通量乘以質傳面積；而離子消耗率為體積成長速率乘以比重除以分子量，體積成長速率等於成長速率乘以銅柱截面積。

圖 6(a)兩極間距 1 μm 析鍍之微銅柱 SEM 圖，圖 5(b)兩極間距 40 μm 析鍍之微銅柱 SEM 圖，兩極偏壓皆為 2.6V，可見由兩極間距小(1 μm)析鍍之微銅柱細且有節狀，而兩極間距大(40 μm)析鍍之微銅

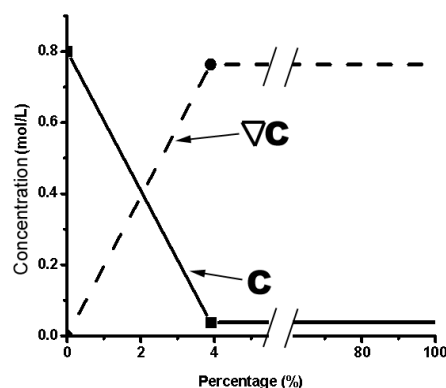


圖 4 偏壓 2.6 V 兩極間距 10 μm 條件下，局部之濃度及局部外之濃度差與每一步徑成長百分比之關係。

Figure 4 The relationship concentration and concentration difference and growth percentage with 2.6V of bias and 10 μm of gap.

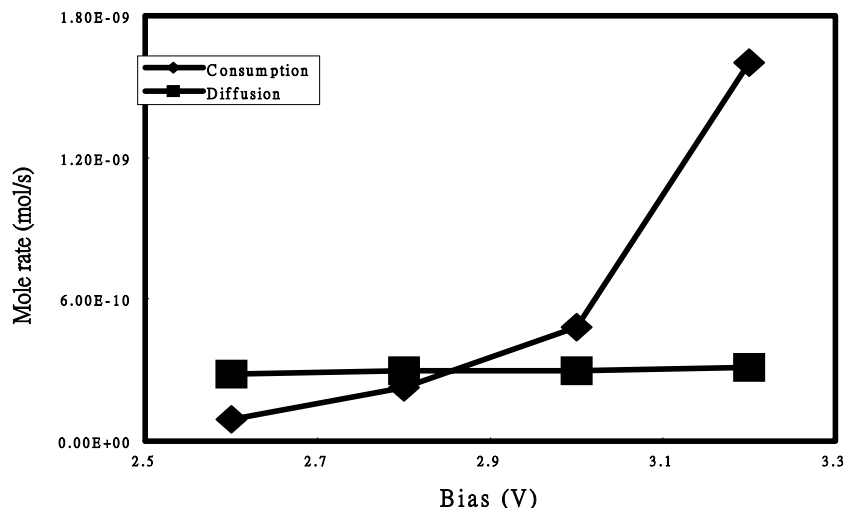
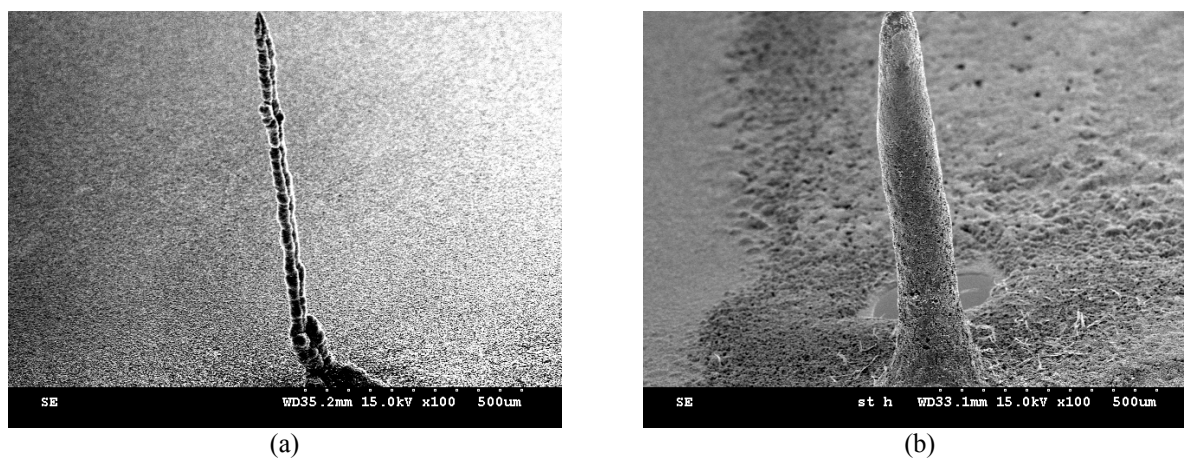


圖 5 擴散質傳率與離子消耗率隨偏壓變化之關係。

Figure 5 The relationship between the mass transfer rate of diffusion and ion consumption rate with the change of bias.



(a)

(b)

圖 6 偏壓 2.6V 條件下析鍍之微銅柱 SEM，兩極間距 (a) 1 μm ，(b) 40 μm 。

Figure 6 The SEM of copper microcolumns with 2.6V of bias and electroplating bias (a) 1 μm , (b) 40 μm .

柱粗大且較平整。圖 7 為平均柱徑及成長速率與兩極間距之關係圖，可見間距越小平均柱徑越小，析鍍速率也越快，但柱徑變化率越大。

以析鍍偏壓 2.6V 兩極間距 1 μm 條件下，如圖 8，濃度與濃度差之變化，可見濃度變化佔了約 43%，所以電遷移質傳不能忽視；經計算可求得若兩極間距為 40 μm 時，濃度變化僅佔微銅柱成長 40 μm 之 0.768%，整個過程可視為完全為擴散質傳所支配。

圖 9 為遷移質傳率與離子消耗率隨間距變化之關係，可知遷移質傳率在 1 μm 至 40 μm 皆大於離

子消耗率，而 1 μm 之遷移質傳率與離子消耗率差距最大，此時離子補給充裕，析鍍較均勻。但是在兩極間距 1 μm 時有將近一半以上是擴散質傳所支配的，還得視擴散質傳率與離子消耗率之關係，如圖 10。圖 10 為擴散質傳率與離子消耗率隨兩極間距變化之關係圖，可見間距小時(1 μm) 離子消耗率大於質傳率，離子補給不足，微銅柱生成均勻；間距大時(40 μm) 離子消耗率小於質傳率，離子補給充裕，故微銅柱生成較均勻。故在間距 1 μm 時，開始電鍍時離子充裕，到達過程約 43%離子補充不及，這就

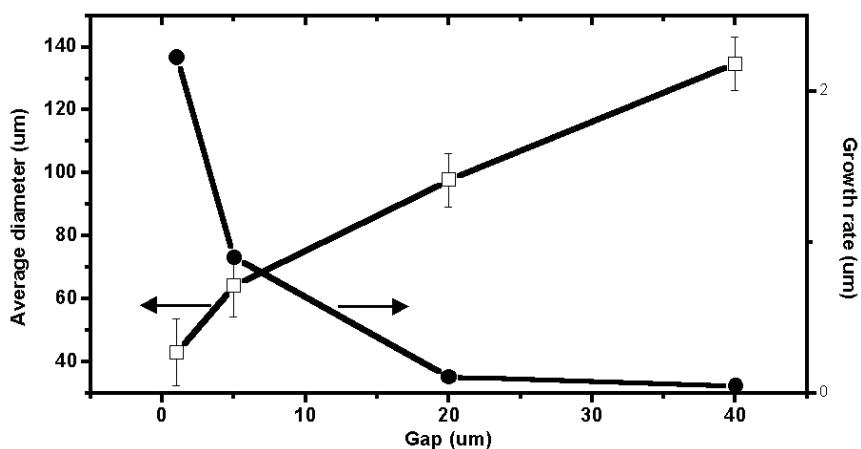


圖 7 平均柱徑及成長速率與兩極間距之關係。

Figure 7 The relationship between average column diameter and growth rate and gap.

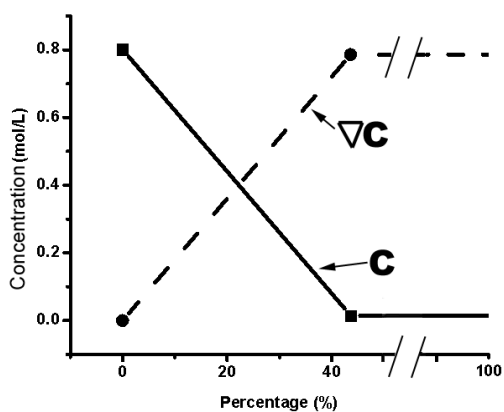


圖 8 偏壓 2.6 V 兩極間距 1 μm 條件下，局部之濃度及局部外之濃度差與每一步徑成長百分比之關係。

Figure 8 The relationship concentration and concentration difference and growth percentage with 2.6 V of bias and 1 μm of gap.

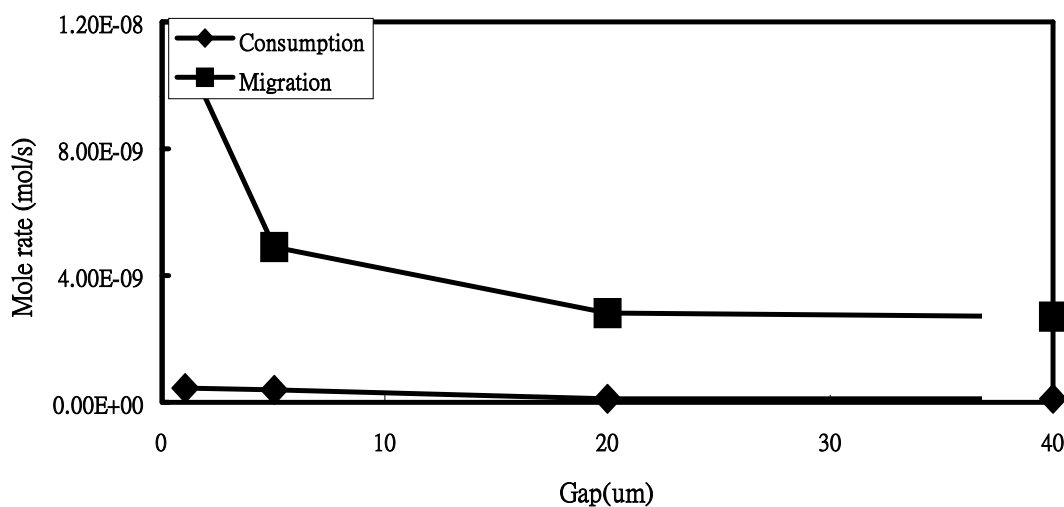


圖 9 遷移質傳率與離子消耗率隨間距變化之關係。

Figure 9 The relationship between the mass transfer rate of migration and ion consumption rate with the change of gap.

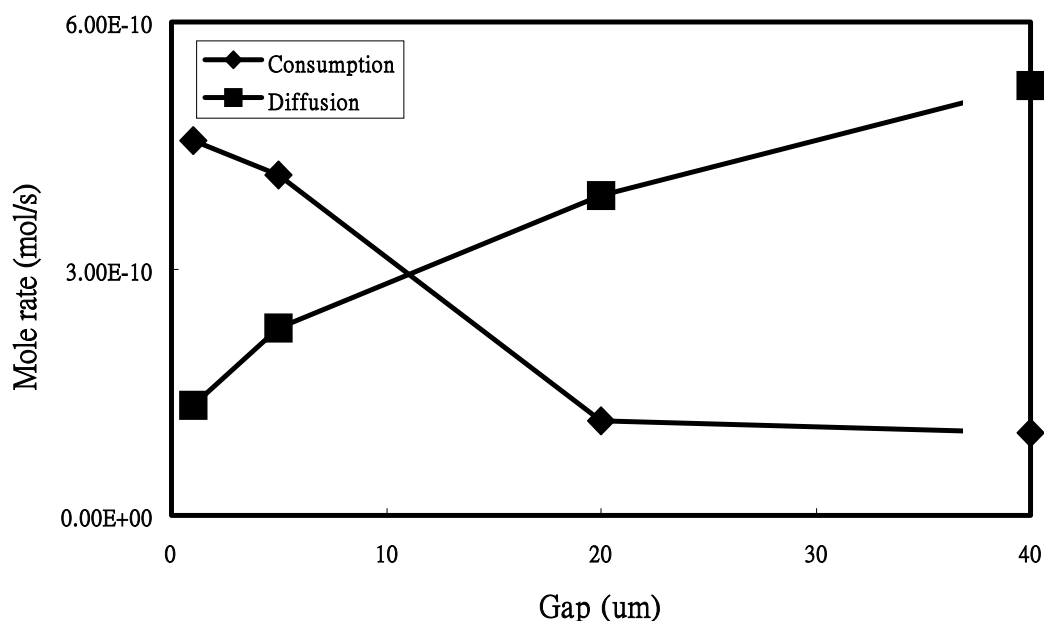


圖 10 擴散質傳率與離子消耗率隨兩極間距變化之關係。

Figure 10 The relationship between the mass transfer rate of diffusion and ion consumption rate with the change of gap.

是造成間距 1 μm 析鍍之微銅柱有節狀且柱徑變化量較大之成因。

4. 結論

質量傳輸在析鍍時可分為兩階段，一開始為電遷移支配，待局部離子耗盡則改由擴散支配。在偏壓之影響下，電遷移造成之質傳貢獻極小(約 4%)，所以由擴散質傳支配，低偏壓 2.6 V 之離子質傳量高於離子消耗量，因離子補給充裕，微銅柱形貌佳；高偏壓 3.2 V 質傳量不及離子消耗量，易生成瘤狀物，析鍍之微銅柱形貌差。在間距之影響下，以每步徑間距 1 μm 析鍍，電遷移質傳影響的比例約為 43%，且電遷移質傳率遠比離子消耗率大，但後半段過程 57%為擴散質傳支配，擴散質傳速度比不上離子消耗速度，所以以 1 μm 進行析鍍微銅柱會有節狀出現；而以間距 40 μm 析鍍，電遷移質傳之影響不及 1%，所以幾乎完全由擴散質傳支配，且擴散質傳率大於離子消耗率，故微銅柱較平整。

參考文獻

1. Henry Guckel, Madison and Wis, 'Formation of

Microstructures by Multiple Level Deep X-ray Lithography with Sacrificial Metal Layers", United States Patent 5190637, Mar.2, 1993.

2. R. Bruck, K. Hahn, and J. Steinecker, "Technology Description Methods for LIGA processes", J. Micromech. Microeng, 5 (1995) pp. 196-198.
3. Lambda Physik, "Laser LIGA-Excimer Laser Microstructuring and Replication", Lambda Highlights No.45, August 1994.
4. M. Abraham, J. Arnold, W. Ehrfeld, K. Hesch, H. Mobius, T. Paatzsch, and C. Schulz, "Laser-LIGA: A Cost Saving Process for Flexible Production of Micro-structures", SPIE, 2639 (1995) pp. 164-173.
5. P. Rai-Choudhury Editor, "HANDBOOK of Microlithography Micro-machining, and Micro-fabrication", Volume 1 and 2, IEE Materials and Devices series 12 and 12B, 1997.
6. F. T. Wallenberger and M. Boman, "Inorganic fibers and microstructures directly from the vapour phase", Composites Science and Technology, 51 (1994) pp. 193-212.
7. K. Ikuta, K. Hirowatari, and T. Ogata, "Three

- dimensional micro integrated fluid system (MIFS) fabricated by stereo lithography", *Journal of Micro-Electro-Mechanical System*, (1994) pp. 1-6.
8. John D. Madden and Ian W. Hunter, "Three Dimensional Micro-fabrication by localized Electrochemical Deposition", *Journal of Micro-Electro-Mechanical Systems*. Vol. 5, No.1 (1996) pp. 24-32.
9. I. W. Hunter, S. R. Lafontaine, and J. D. Madden, "Three-Dimensional Micro-fabrication by localized Electrochemical Deposition and Etching", United States Patent 5641391, Jun. 24, 1997.
10. A. J. Bard and R. Faulkner, *Electrochemical Methods in Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 2001, pp. 28-140.

收到日期：2004年7月31日

修訂日期：2005年8月23日

接受日期：2006年3月20日