

微陽極導引電鍍法製作鎳銅合金微柱

林景崎*、鄭家宏、張庭綱、楊仁泓、江士標

Fabrication of Micrometer Ni-Cu Alloying Columns by Micro-Anode Guided Electroplating (MAGE)

J. C. Lin*, J. H. Jeng, T. K. Chang, J. H. Yang, S. B. Jiang

摘 要

本研究以微陽極導引電鍍法(Micro-anode guided electroplating, MAGE)，探討在硫酸鹽、檸檬酸鹽兩種鍍浴中製作微鎳銅合金微柱之可行性，並在論文中，討論改變兩極偏壓、鍍浴中硫酸銅莫耳濃度等，對所得鎳銅合金微柱中鎳/銅組成之比例，與微柱形貌的影響。本實驗在硫酸鹽鍍浴中得不到鎳銅合金微柱；若在檸檬酸鹽鍍浴中，偏壓在 4.2 V，兩極間距為 10 μm ，所得微柱均為鎳銅合金成分。經由改變檸檬酸鹽鍍浴中的銅離子濃度以及使用之偏壓，均顯示對所得合金微柱形貌及組成均有極大影響：添加 4 mM 硫酸銅時所製得之合金微柱，表面平滑，且顆粒粗細均勻，一旦所添加之銅離子濃度超過 8 mM，微柱表面開始不平整且有不均勻顆粒狀析出物；若銅離子濃度維持在 4 mM，兩極偏壓逐漸由 3.8 V、4.0 V、4.2 V 增加至 4.4 V，所得微柱中鎳/銅合金成份比例分別由 75/25、80/20、83/17 增加至 87/13；若偏壓固定在 3.8 V，銅離子濃度由 4 mM、8 mM 增加至 12 mM，微柱中鎳/銅合金成份之比例則由 75/25、59/41 降低至 49/51。顯然，合金微柱中鎳/銅成分比例隨著偏壓增大而增加，但隨著鍍浴中銅離子濃度增加而降低。

關鍵詞：微陽極導引電鍍；合金電鍍；鎳銅合金微柱。

ABSTRACT

Micro-anode guided electroplating (MAGE) method was used to fabricate micrometer Ni-Cu alloying columns in sulfate and citrate baths. The bias employed for electroplating and the concentration of copper ions in the baths were variant to explore their influence on the composition and morphology of the micro-columns. The Ni-Cu alloying columns could only be fabricated in the citrate rather than in the sulfate. The Ni-Cu alloying micro-columns exhibit a smooth surface and they consist of uniform particles for those fabricated in the citrate using a bias of 4.2 V with a gap of 10 μm between the anode and the cathode. The composition and surface morphology of the micro-columns are determined by the bias employed in MAGE and the concentration of copper ions in the citrate. The alloying micro-columns resulted from the citrate

國立中央大學機械工程研究所

Department of Mechanical Engineering, National Central University

* 連絡作者：jclincom@cc.ncu.edu.tw

containing 4 mM copper ions reveal a smooth surface that is consisted of uniform particles. An increase of copper ions from 4 to 8 mM, the micro-columns display a rough surface that is consisted of less uniform particles. Keeping the copper concentration at 4 mM to conduct MAGE with bias increasing from 3.8, 4.0, 4.2 to 4.4 V, we have fabricated alloying micro-columns with the ration of Ni/Cu increases from 75/25, 80/20, 83/17 to 87/13. On the other hand, the composition of the micro-columns decrease from 75/25、59/41 to 49/51 as the process performed at 3.8 V and the copper concentration increases from 4, to 8 and 12 mM in the citrate.

Keywords: Micro anode guided electroplating; Micro Ni-Cu column; Alloy electroplating.

1. 前言

近年來電鍍技術逐漸應用於微製造領域，例如在微機電系統 (Micro-electro-mechanical system, MEMS) 製程中。與其他微製造技術相較，具有以下優勢：加工速度快、成本低廉、製程可在大氣中 (Open air) 進行而不須受限於在無塵室 (Clean room) 中操作。

在 1996 年，Hunter 提出『局部電化學沉積』概念，使用微米尺寸之陽極，且陽極和陰極非常靠近 (僅數十微米距離)，在兩極間外加電源時，由陽極發散之電力線局部集中於陰極表面，造成局部析鍍的效果，製備微米尺寸之微結構如為鍍柱、彈簧等 3-D 微結構^[1]。至目前為止，國外許多學者如 El-Giar^[2] 與 Said^[3] 在銅基材上製備微銅柱，Yeo 在銅基材上沉積微鍍柱並研究超音波對微柱之影響^[4]，以及國內陳承志以微陽極導引電鍍 (micro-anode-guided electroplating, MAGE) 法成功的析鍍出 3000 μm 之微鍍柱^[5]、張庭綱^[6] 與楊仁泓^[7] 分別在鍍銅矽晶圓上及銅基材上沉積微銅柱並分別研究其生長機制與楊氏係數，諸位學者皆致力於鍍、銅單一金屬材料微柱製備研究。

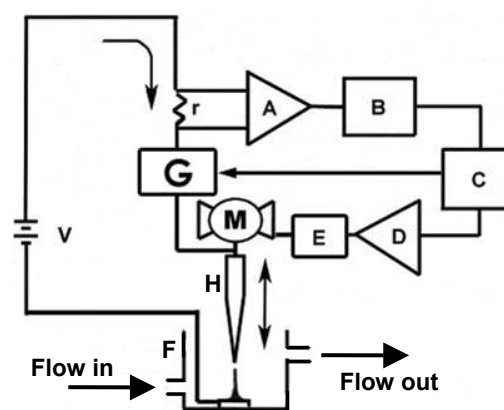
本論文試圖由簡單金屬鹽類 — 硫酸鹽與錯鹽 — 檸檬酸鹽鍍浴中，討論由 MAGE 系統下製備鍍銅合金微柱之可能性，接著將 MAGE 微製造技術應用在鍍銅合金材料上，製備出表面光滑且結構細緻之鍍銅合金微柱，突破 MAGE 技術僅在單一金屬材料上之製備。

2. 實驗方法

陽極材料採用直徑 125 μm 白金絲 (由 Gredmann 公司製造，純度為 99.99%)，鑲埋於環氧樹脂之中，

使用 2000 號砂紙研磨直至露出白金絲表面之後，再使用 1 μm 之氧化鋁粉對其表面進行拋光。陰極為 10×10mm² 正方形紅銅片，鑲埋於環氧樹脂中，同樣以砂紙及 1 μm 氧化鋁粉對試片進行研磨並拋光。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底部。倒入電鍍浴 (1. 硫酸鹽鍍浴，2. 檸檬酸鹽鍍浴) 進行電鍍。

圖 1 為陽極導引電鍍製造鍍銅合金微柱之設備方塊圖，利用電流感測器 (A) 偵測電流，由微處理器 (C) 判斷在電鍍過程中是否達到短路電流，確定後再將訊號傳送至 Driver 驅動器 (E) 驅動微步進馬達 (M) 控制微陽極上升，在運動控制卡的電路中增加電驛



A: 電流感測器 B: A/D 轉換器 C: 微處理器
D: D/A 轉換器 E: 驅動器 F: 電鍍槽 G: 電驛
H: 白金電極 M: 微步進馬達 V: 直流電源供應器

圖 1 微陽極導引電鍍製造鍍銅合金微柱之設備方塊圖。

Figure 1 Schematic block diagram for the MAGE process for fabrication Ni-Cu alloying micro-columns.

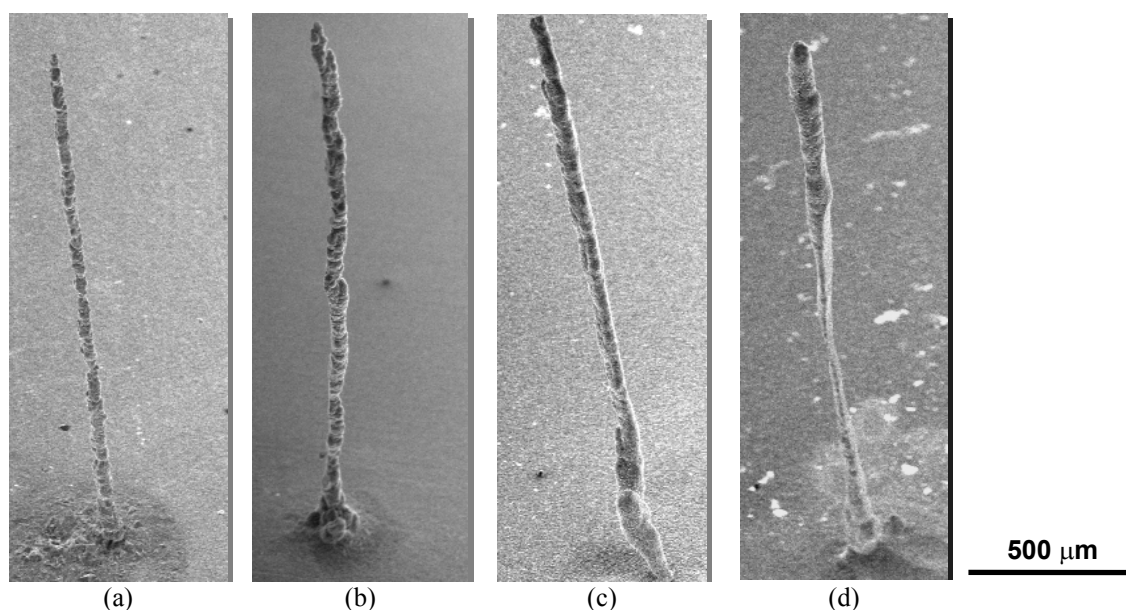


圖 2 MAGE 製程控制在偏壓 3.2 V，硫酸鹽鍍浴中含鎳離子濃度 1 M，銅離子濃度 (a) 1.00、(b) 0.75、(c) 0.50 及 (d) 0.25 M 下所得微柱 SEM 圖。

Figure 2 SEM micrographs for the micrometer columns fabricated by MAGE at 3.2 V in the sulfate bath containing 1 M nickel ions and copper ions varying in (a) 1.00, (b) 0.75, (c) 0.50, and (d) 0.25 M.

(Relay)或稱為繼電器之設計，提供電流控制以及電流即時偵測功能。

利用驅動器控制 Z 軸微動機構，使兩極間間距每步維持 10 μm，上升總高度為 1000 μm，固定偏壓在 4.2 V，分別改變檸檬酸鹽鍍浴中硫酸銅莫耳濃度依序為 0, 4, 8 及 12 mM 進行微電鍍，觀察微柱表面形貌及橫截面之變化。另外施加偏壓分別控制在 3.8 V、4.0 V、4.2 V 及 4.4 V，進行實驗，討論在檸檬酸鹽鍍浴中，改變電鍍電壓對於合金微柱鎳/銅組成比例之影響。

3. 結果

3.1 硫酸鹽鍍浴製備鎳銅合金微柱

圖 2 是在偏壓 3.2 V，以 MAGE 在硫酸鹽鍍浴中，維持硫酸鎳濃度在 0.2 M，改變硫酸銅濃度依序為 (a) 1 M、(b) 0.75 M、(c) 0.5 M 及 (d) 0.25 M 之條件下，製得微柱所拍攝之 SEM 圖。圖中明顯觀察到：微柱粗細不均，在圖(a)中微柱頂部與底部較粗，而中間較細。圖(b)中底部彎曲；圖(c)與圖(d)中微柱呈現瘤狀物堆積。圖 3 是對應圖 2(a)微柱 EDS 能譜分

析圖，圖中僅偵測到氧(O)、氯(Cl)及銅(Cu)元素，而沒有看到鎳(Ni)的訊號產生。

3.2 檸檬酸鹽鍍浴中製備鎳銅合金微柱

圖 4 為檸檬酸鹽鍍浴中，控制檸檬酸鈉濃度在 0.255 M，鎳離子濃度在 0.171 M，銅離子濃度在 0.019 M 時，所製得之微柱，其 SEM 及其 EDS 分析圖。圖中顯示：微柱表面粗糙，似乎是由顆粒球狀結構堆積而成，EDS 偵測出碳(C)、氧(O)、銅(Cu)及鎳(Ni)等訊號，由 EDS 半定量分析計算可得鎳/銅 (Ni /Cu) 之比例約為 46/54，證實於檸檬酸鹽電鍍液中，其製得微柱之金屬成分主要由銅-鎳兩種所組成。

為了解微柱中銅(Cu)元素與鎳(Ni)元素是否以均勻合金狀態分布，將微柱以樹脂鑲埋，並磨掉頂端一部分作微柱橫截面 mapping 分析。圖 5 依序為(a)全貌 (b)橫截面以及 (c)Ni-mapping 與 (d)Cu-mapping。仔細觀察微柱之橫截面，並非呈一大圓外廓，甚至有不連續現象，在其右上方出現缺口。由圖 5(c)與圖 5(d)，發現微柱之 Ni-mapping 與 Cu-mapping 與微柱橫截面之形狀相符合，亦即銅(Cu)與鎳(Ni)組成呈現均勻分布。

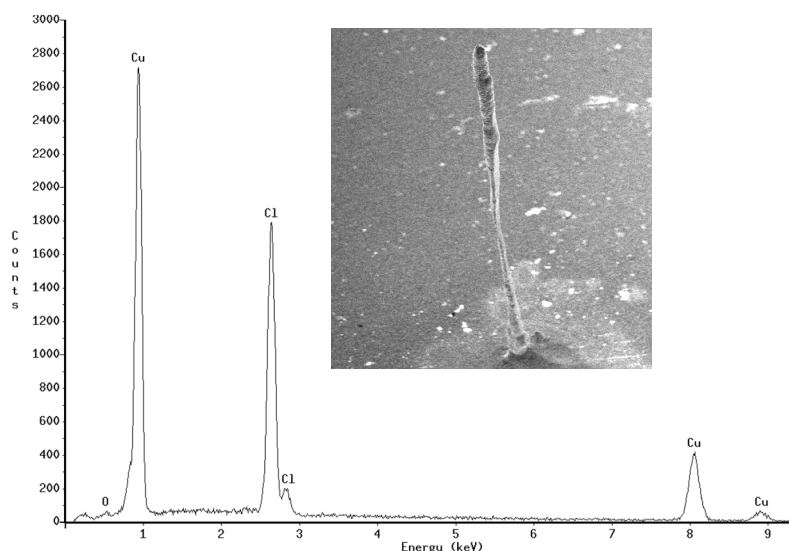


圖 3 偏壓 3.2 V 下硫酸鹽鍍浴中含 $[Ni^{2+}]/[Cu^{2+}] = 1 M/1 M$ 所得之微柱 SEM 及 EDS 能譜分析圖。

Figure 3 SEM morphology and EDS analysis for the columns fabricated at 3.2 V in the sulfate bath containing $[Ni^{2+}]/[Cu^{2+}] = 1 M/1 M$.

圖 6(a)~(d)是在偏壓 4.2 V 下，檸檬酸鹽鍍浴中進行 MAGE 所得之結果，其微柱形貌 SEM 圖分別對應於鍍浴中含有銅離子濃度依序為(a)0、(b)4、(c)8 及 (d)12 mM。圖 7 則是對應微柱橫截面 SEM 圖。圖 6(a) 微柱表面光滑且結構緻密，但是成分為鎳。圖 6(b) 微柱成分為鎳銅合金，表面光滑無顆粒狀結構沉積，其橫截面中心部份亦相當緻密，並無空孔產生。圖 6(c) 與圖 6(d)顯示：鍍浴中銅離子濃度增加至 8 mM 時，所得微柱，不僅表面形貌粗糙，並且內部出現空孔缺陷。銅離子濃度增至 12 mM 時，所得微柱表面更為粗糙，顆粒狀結構更為明顯，其內部空孔缺陷更為嚴重，甚至形成倒 U 型的不連續結構，圓柱周圍表面呈現更明顯粗糙物，甚至粗糙物成樹枝狀構造。

4. 討論

4.1 硫酸鹽鍍浴與檸檬酸鹽鍍浴中進行 MAGE 之比較

4.1.1 硫酸鹽鍍浴中之 MAGE

在硫酸鹽鍍浴中，當硫酸銅之莫耳濃度為 0.25、0.50、0.75 及 1.00 M 時，依據 Nernst-equation

$$E_{Cu}^{eq} = 0.337 + \frac{2.3RT}{nF} \log [Cu^{2+}] \quad (1)$$

計算所得銅的理論還原電位分別為 +0.088、+0.092、+0.094 及 +0.096 V_{SCE} 。另一方面，依據 Nernst equation

$$E_{Ni}^{eq} = -0.250 + \frac{2.3RT}{nF} \log [Ni^{2+}] \quad (2)$$

計算當鍍浴中含硫酸鎳濃度為 1 M 時，鎳理論還原電位約為 -0.491 V_{SCE} 。圖 8 為描繪出在開始進行 MAGE 之前，各種硫酸鹽鍍浴中改變銅離子濃度下，其平衡電位之高低。

在 MAGE 電鍍期間，若硫酸銅之莫耳濃度為 0.25、0.50、0.75 及 1.00 M 時，採用飽和甘汞電極為參考電極，應利用恆電位儀所測量到之陰極反應電位，分別為 +0.06、+0.058、+0.051 及 +0.048 V_{SCE} 。由圖 8 中得知：在電鍍進行中所測量到之陰極電位，其值比銅的還原電位更活性(active)，而比鎳的還原電位惰性(noble)。由電鍍理論得知：唯有在比某一平衡電位更活性的還原條件下，才能將此一反應推向還原反應之一端。依據此一原理，在 MAGE 電鍍期間硫酸鹽鍍浴中鎳離子尚未到達還原之電位。因

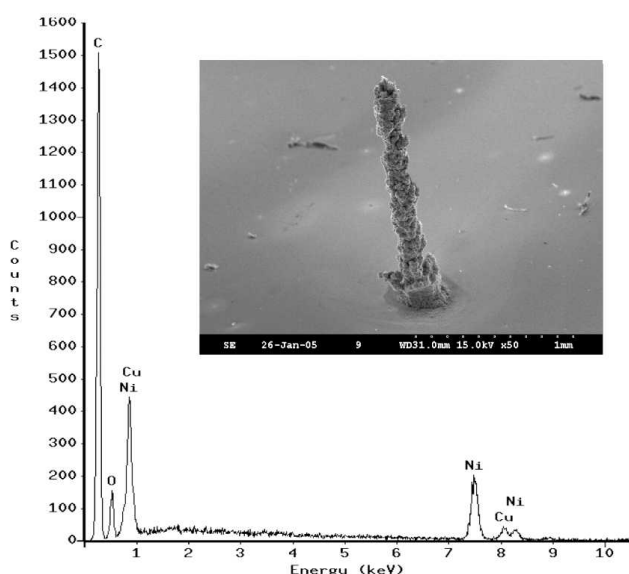


圖 4 在檸檬酸鹽鍍浴中，MAGE 所得之微柱 SEM 圖及 EDS 能譜分析圖。
Figure 4 SEM morphology and EDS analysis for the column fabricated by MAGE in the citrate bath.

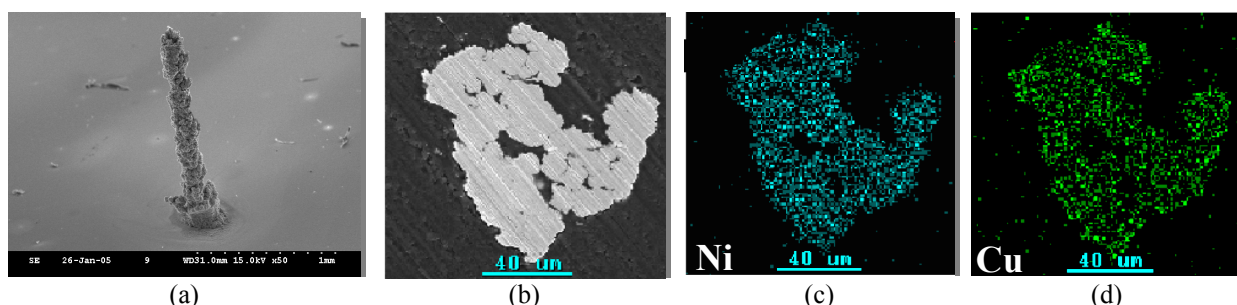


圖 5 在檸檬酸鹽鍍浴中，4.2 V 偏壓下，MAGE 所得的微柱 SEM 圖 (a) 全貌，(b) 橫截面，以及 (c) Ni (d) Cu mapping。
Figure 5 (a) Full view, (b) cross-section of the SEM micrographs and the corresponding cross-section mapping of (c) Ni, (d) Cu for the column produced by MAGE in citrate at 4.2 V.

此，鎳無法在電鍍中析出，僅有銅離子會還原成金屬銅；因此在硫酸鹽鍍浴中，以 MAGE 僅能製得成份為銅之微柱。由 EDS 分析圖可證實在微柱中只有碳(C)、氧(O)、銅(Cu)及氯(Cl)等元素，並未偵測到鎳(Ni)元素。

4.1.2 檸檬酸鹽鍍浴中之 MAGE

由上述硫酸鹽鍍浴之結果得知：鎳與銅之平衡電位相差太多(約 587 mV)，在 MAGE 的實驗操作中，無法控制電位在同時還原析出鎳銅金屬之條件。若能大幅降低鍍浴中銅離子濃度，則可將銅之平衡

電位(E_{Cu}^{eq})值降低，使其逼近鎳的平衡電位(E_{Ni}^{eq})，以便同時還原以得到鎳銅合金微柱。本研究嘗試加入檸檬酸鈉作為錯合劑，讓鍍浴中的銅離子大部分以錯離子型態出現，只留下稀薄濃度之自由銅離子，使其達到降低 E_{Cu}^{eq} 的目的^[8]。

圖 9 是在檸檬酸鹽鍍浴中，微電鍍系統下得到陰極極化曲線。此一結果與 Ying^[9]在傳統電鍍系統下，以檸檬酸鹽鍍浴，所得到之結果有相同趨勢：其陰極極化曲線主要分為三部份，Region I：電位從 -0.262 到 -0.904 V_{SCE}，此區域主要為檸檬酸銅錯鹽的還原反應。Region II：電位從 -0.904 到 -1.240 V_{SCE}，此區域主要為檸檬酸鎳錯鹽的還原反應。Region III：

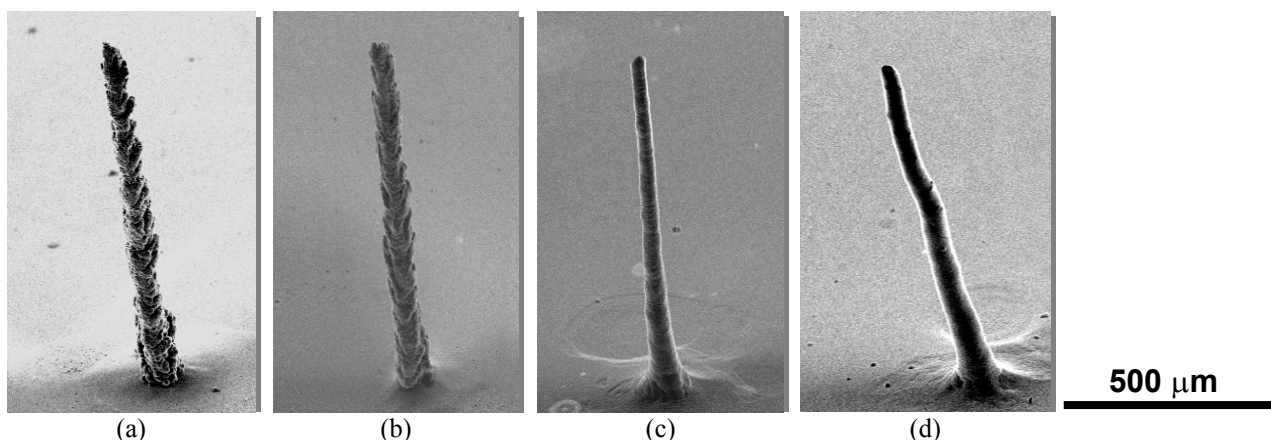


圖 6 在 MAGE 製程中，維持檸檬酸浴中鎳離子在 1.0 M 而改變銅濃離子濃度在 (a) 0、(b) 4、(c) 8 及 (d) 12 mM 所得金屬微柱之 SEM 形貌。

Figure 6 SEM morphology for the micro alloy columns fabricated by MAGE in citrate baths containing nickel ion at 1.0 M and copper ion varying at (a) 0, (b) 4, (c) 8 and (d) 12 mM.

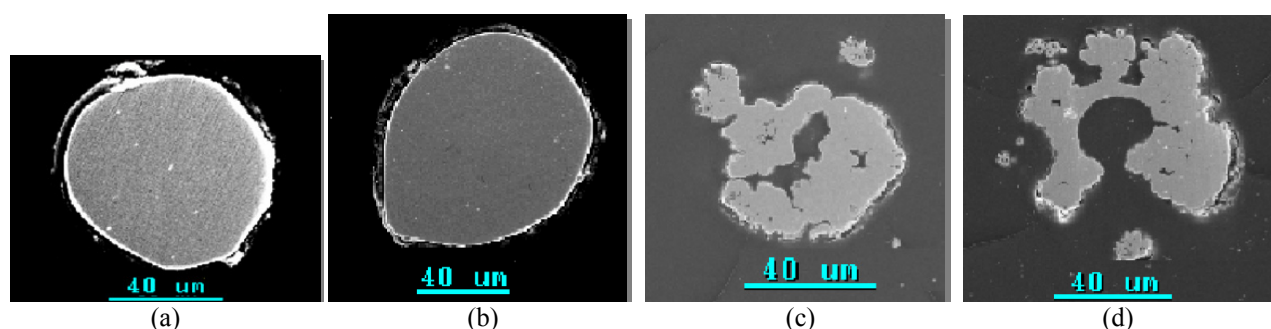


圖 7 檸檬酸鹽鍍浴中含 1.0 M 鎳離子及銅離子濃度為 (a) 0、(b) 4、(c) 8 及 (d) 12 mM 所得微柱橫截面比較圖。

Figure 7 SEM cross-section micrographs for the micro-columns fabricated at 3.2 V by MAGE in the citrates containing 1.0 M Ni²⁺ and varying Cu²⁺ concentrations at (a) 0, (b) 4, (c) 8 and (d) 12 mM.

電位比 -1.240 V_{SCE} 更負的電位，此區域的電流不穩定，主要是因為氫氣產生的反應，氫氣泡的干擾造成電流訊號有不穩的結果。此時，陽極尖端也相對有氣泡劇烈產生，推測應為氧氣。由 EDS 分析金屬微柱組成得知：在 Region II 之電位範圍內，可製得鎳銅合金微柱。

4.2 檸檬酸鹽鍍浴中銅離子濃度對於 MAGE 所製得鎳銅合金微柱形貌影響

在檸檬酸鹽鍍浴中，固定鎳離子濃度在 1.0 M，改變銅離子濃度為 4、8 及 12 mM，進行陰極極化曲線掃描，結果如圖 10 所示；其陰極電流值隨銅離子濃度增高而增大。若在第二區(鎳銅析出的電位範圍

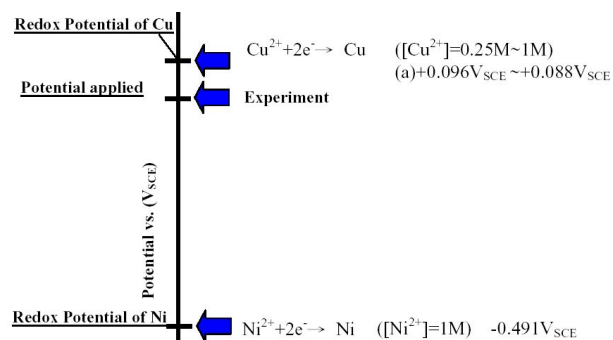


圖 8 硫酸鹽鍍浴中，銅、鎳之平衡電位與 MAGE 使用偏壓對照飽和甘汞電及電位比照圖。

Figure 8 Equilibrium potentials of copper and nickel in sulfate bath are corresponding to the bias used by MAGE against saturated calomel electrode.

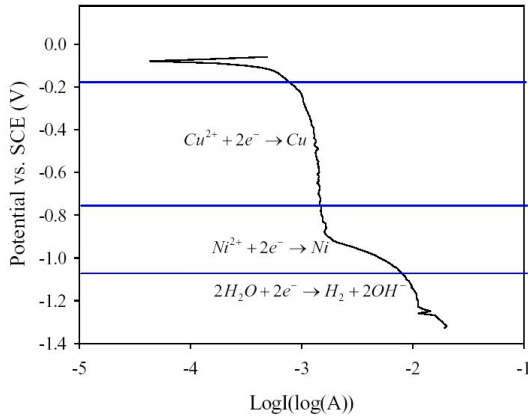


圖 9 對應於飽和甘汞電極之檸檬酸鹽鍍液中之陰極動態極化曲線。

Figure 9 Cathodic potentiodynamic polarization curve for the citrate bath used in MAGE against saturated calomel electrode.

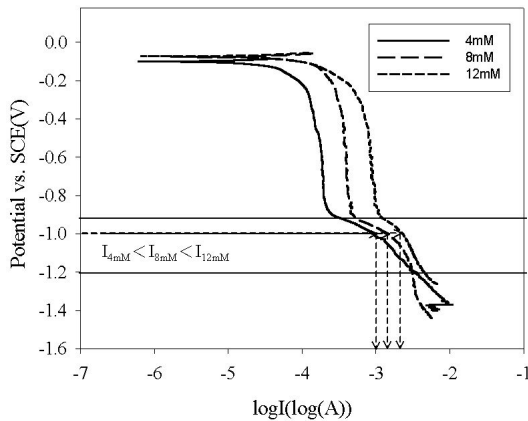


圖 10 含 1.0 M 鎳離子，4、8 及 12 mM 銅離子檸檬酸鍍液之陰極動態極化曲線之比較圖。

Figure 10 Cathodic potentiodynamic polarization curve for citrates containing 1.0 M Ni and 4, 8, and 12 mM Cu.

內)固定外加電位，其量測到的對應電流值依序為 $I_{12\text{ mM}} > I_{8\text{ mM}} > I_{4\text{ mM}}$ ，根據電鍍原理^[10]，電鍍過程中，若電流太大，容易造成金屬成長速率過快，而形成瘤狀、甚至為粉末狀鍍層，圖 7(c)與(d)所示之微柱中，其橫截面周圍突起部份即為瘤狀物沉積造成之形貌。在微電鍍系統，因為電場太集中的關係，在微柱周圍會比較容易沉積，在銅離子濃度較高(如 8 與 12 mM 之鍍液中)，大電流電鍍，容易生成瘤狀(nodular)或樹枝(dendritic)沉積，造成電鍍所得合金

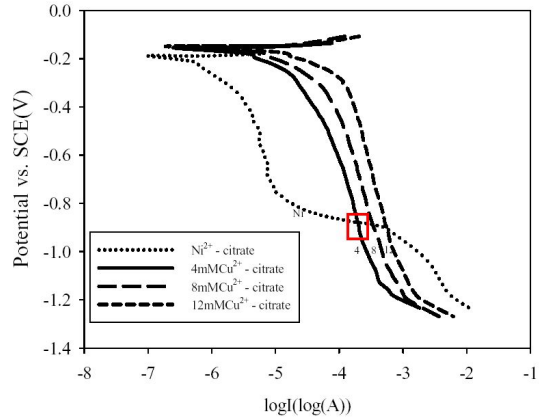


圖 11 檸檬酸鎳、檸檬酸銅之各別陰極動態極化曲線。

Figure 11 Cathodic potentiodynamic polarization curves of 1.0 M Ni²⁺-citrate and 4, 8, 12 mM Cu²⁺-citrate.

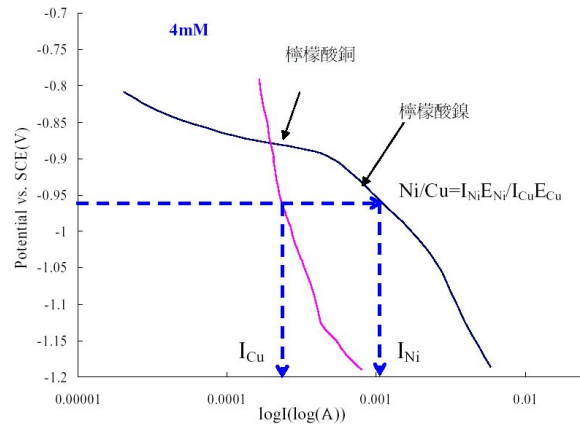


圖 12 在檸檬酸浴中含 1.0 M 鎳離子和 4 mM 銅離子時，由陰極動態極化曲線估算合金微柱中鎳/銅比例。

Figure 12 The Ni/Cu ratio in the micro-column predicted by cathodic potentiodynamic polarization curve in the citrate containing 1.0 M Ni and 4 mM Cu ions.

微柱，其表面形貌的極度粗糙結構。

4.3 MAGE 使用偏壓對於製得合金微柱中鎳/銅成分比例之影響

圖 11 是檸檬酸鍍浴中含 4、8 及 12 mM 銅離子濃度下，其各別之陰極極化曲線。根據合金電鍍原理^[11]，可藉由溶液中個別金屬之極化曲線對應之

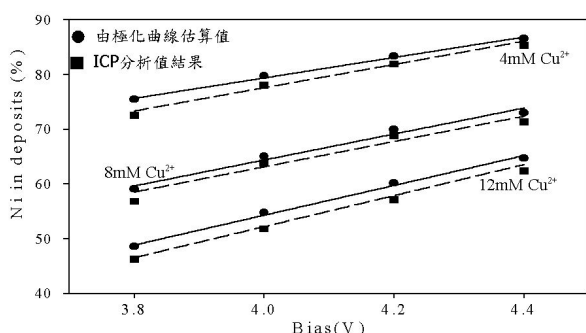


圖 13 MAGE 之偏壓與微柱中鎳沉積量(預估值與實測值)之關係圖。

Figure 13 Ni-composition in the micro-columns as a function of MAGE bias employed.

電流值，依據其鎳/銅對應之電流之比值，來預測鍍層中鎳/銅比例，圖 12 為檸檬酸鍍浴中鎳與含 4 mM 銅離子渡浴之陰極極化曲線放大圖。由此極化曲線得知：在固定電位下，對應之陰極電流值分別為 I_{Cu} 與 I_{Ni} ，且 $I_{Ni} > I_{Cu}$ ，推測鍍層中鎳/銅重量比例應為： $Ni/Cu = I_{Ni}E_{Ni}/I_{Cu}E_{Cu}$ (其中 E_{Ni} 與 E_{Cu} 分別為鎳與銅之當量)。由圖 12 陰極極化曲線的趨勢得知：當 MAGE 電鍍設定之電位越負， I_{Ni} 越大，則微柱中金屬鎳含量相對變多。圖 13 是由極化曲線預測微柱中鎳/銅成分比例與 ICP 分析結果之比對圖，證實由預估之鎳/銅成分比例與 ICP 分析結果相符。

5. 結論

1. 採用檸檬酸鹽鍍浴進行微陽極導引電鍍法 (MAGE)，可以成功製作出鎳銅合金微柱，但在硫酸鹽鍍浴中，則只能獲得銅微柱。
2. 改變檸檬酸鹽鍍浴中銅離子濃度對於微柱表面形貌影響甚鉅：在 4 mM 時最佳，微柱表面光滑，結構緻密；在 8 mM 時，表面開始產生顆粒狀結構，內部呈現中空狀結構。
3. 電鍍所得合金微柱中鎳/銅成分比例，會隨兩極間偏壓增加而變大，由鎳與銅個別極化曲線，可以預測電鍍所得合金微柱之金屬成分比例。

致謝

本研究承蒙國科會補助經費(計畫編號 NSC 93-2218-E-008-009)謹此致謝。

參考文獻

1. J. D. Madden and I. W. Hunter, *J. Microelectromech. Syst.* Vol. 5 No.1 (1996) pp. 24-32
2. E. M. El-Giar, U. Cairo, and D. J. Thomson, "Localized Electrochemical Plating of Interconnectors for Microelectronics", *Conference on Communications, Power and Computing Proceedings*; Winnipeg, MB; May 22-23, 1997; pp. 327-332.
3. R. A. Said, *J. Electrochemical Society*, Vol. 150, No.8 (2003) pp. 549-557.
4. S. H. Yeo and J. H. Choo, *J. Micromech. Microeng.*, 11 (2002) pp. 271-279.
5. 陳承志，「銅基材上之單軸微電析鎳製程研究」，國立中央大學機械工程學系碩士論文，1999。
6. 張庭綱，「微陽極導引電鍍法製作微銅柱及銅柵欄之研究」，國立中央大學機械工程學系碩士論文，2004。
7. 楊仁泓，「局部電化學沉積法之一維結構製程及機械性質量測」，大葉大學機械研究所碩士論文，2004。
8. A. Brenner, in: *Electrodeposition of Alloys Principle and Practice*, New York: Academic Press, 1963, pp. 558-583.
9. R. Y. Ying, *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, Vol. 135, No.12 (1988) pp. 2964-2971.
10. J. O. M. Bockris and D. M. Drazic, in: *Electrochemical Science*, New York, Taylor & Francis Ltd, London and Haper & Row Publisheres, Inc. Barnes & Noble Import Division, 1972, p. 181.
11. D. Pletcher and F. C. Walsh, in: *Industrial Electrochemistry*, 2nd Edition, Chapman and Hall, 1990, pp.114-120.

收到日期：2005年8月25日

修訂日期：2006年3月30日

接受日期：2006年4月17日