

第二章 實驗規劃

2.1 電鍍基本原理

以下說明電鍍基本原理並介紹電鍍目的、鍍液組成、鍍層厚度、電鍍操作條件、電鍍層的構造及性質。

2.1.1 電鍍目的

電鍍為了下列目的而在製品表面上按需要鍍上不同的金屬薄膜[5]。

1. 賦予製品金屬光澤外觀(如金、銀、鉻、黃銅的電鍍)。
2. 製品的防銹(如鋅、鎳、鉻的電鍍)。
3. 提高製品磨耗性(如鉻的電鍍)。
4. 提高製品導電性(如銀、銅、金的電鍍)。
5. 提高製品潤滑性(如錫、鉛的電鍍)。
6. 提高製品的強度(如塑膠製品的各種電鍍)。
7. 浸碳、氮化處理時的保護層。

隨著半導體及微機電系統的發展，使得電鍍有另一項的應用，微機電系統利用光阻及電鍍製程來製造微機械元件與微結構，在圖案定義完畢的光阻上，將金屬選擇性地電鍍於導電的晶種層(Seed Layer)上來完成微機電系統製程中所需的結構層薄膜金屬材料或犧牲層薄膜金屬材料。

電鍍乃是將製品浸於欲鍍金屬的離子溶液中，如圖 2.1 所示，以製品為陰極，另一端設置適當陽極（可溶性陽極或不溶性陽極），並通以直流電流，使製品的表面上析出一層金屬薄膜的加工法[5]。

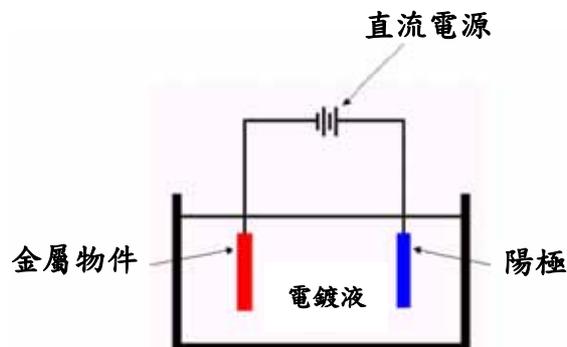


圖 2.1 電鍍系統示意圖。

2.1.2 鍍液的組成

電鍍液的主要組成[5][24]如下：

1. 金屬鹽類溶液：

以欲鍍金屬的金屬鹽類溶液為主，其功用為供給電鍍製品欲鍍之金屬離子，如鎳電鍍液就會添加氨基磺酸鎳($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)當做鎳金屬離子的來源。

2. 陽極活性劑：

目的為增加陽極的溶解度及提高電鍍液的導電度。例如鎳電鍍的氨基磺酸鎳電鍍液就會添加鹽化鎳($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)作為陽極活性劑。

3. 緩衝劑：

電鍍液的 pH 值會影響電鍍時陰極氫氣的發生，造成鍍層氫氣吸藏問題，必須對電鍍液的 pH 值做適當調整。例如鎳電鍍的氨基磺酸鎳電鍍液就會添加硼酸作為緩衝劑來防止 pH 值的變化。

4. 添加劑：

電鍍液中加入添加劑的目的就是增進電鍍品質，讓電鍍層能有微細化結晶和表面平滑的效果，添加劑主要成份為各種有機或無機的濕潤劑、光澤劑和平滑劑，添加劑會附著於陰極的表面上，濕潤劑使得電鍍液的表面張力變小，可增進陰極表面的濕潤性，並可防止陰極發生氫氣吸藏問題、避免電鍍層產生針孔現象而產生鍍層脆化問題。光澤劑會抑制電鍍層表面結晶的成長，使電鍍層的結晶晶粒細化且沿電鍍層平行方向生長。平滑劑會吸附於電鍍面的凸起部份，抑制凸起部份的電流密度，進而讓電流集中電鍍面的凹下部份，讓電鍍層的均一電著性(Throwing Power)達到改善，使得製品的電鍍層厚度分佈會較均勻。

2.1.3 鍍層厚度

鍍層厚度按照法拉第定律由欲鍍金屬的化學當量、通電量(電流密度 \times 時間)及電流效率來決定。法拉第於西元1833年到1834年間發現二個和電解有關的定律[5]。

1. 進行電解時，若無任何副產物產生，待電解物質的質量變化(ΔW)應與所通入的電量(Q)成正比。

2. 再者，若所通入的電量(Q)為定值時，待電解物質的質量變化應與該物質的原子量(M)成正比而與其所接受(或失去)的電子數(n ，單位：莫耳)成反比。

3. 綜合上述二式，可得式(2.1)。

$$Q = \frac{F(\Delta W \times n)}{M} \quad (2.1)$$

F 為法拉第常數，即每莫耳電子所攜帶的電量(96487 庫侖/莫耳)。

Q 為通入的電量； ΔW 為電解物質的質量變化。

M 為物質的原子量；n 為接受(或失去)的電子數。

2.1.4 電鍍操作條件

影響鍍層的因素，除了電鍍液的組成外，另一個就是電鍍操作條件(Operating Condition) [5]，電鍍操作條件包含電流密度、鍍液溫度、攪拌、電流波形、陽極種類等條件。

1.陰極電流密度：

主要由陰極極化的大小程度來支配，以金屬離子在陰極的析出速度來衡量，這個速度與由電鍍液中離子補充至陰極表面的速度成平衡狀態，稱為適正電流密度，若陰極極化愈大，其適正電流密度愈小。若電流密度過大，以致超過極限電流密度，則鍍層會有燒灼的現象，燒灼的現象乃因陰極表面氫氣放電析出，而使表面 pH 值降低，以致生成鹼性鹽或氫氧化物的沈澱，吸藏於鍍層所致。為了防止此現象，電流密度適當降低(亦不能太低，以致影響電鍍時間)、攪拌、提高液溫、提高金屬濃度、添加適當的 pH 值緩衝劑等方法皆可減少此現象的發生。

2.鍍液溫度：

一般而言鍍液溫度愈高，電流效率則愈高，電鍍系統的鍍液溫控皆採用熱交換、電熱器直接加熱或至將鍍槽直接置於恆溫槽中的方式來進行溫度控制。

3.攪拌方式：

攪拌方式有陰極移動攪拌、機械攪拌和鍍液流動攪拌三種方法。陰極移動攪拌和機械攪拌需視電鍍系統的設計，而鍍液流動攪拌則是透過鍍液循環過濾系統將鍍液送回電鍍槽循環的方式來達到攪拌的效果，後兩者為實驗室較常用的攪拌方式。

4.電流波形：

電鍍一般皆是使用直流電流，但利用電流波形的變化而電鍍成的鍍層，其鍍層性質有很顯著的改善。

5.陽極(Anode)種類：

電鍍用陽極可使用金屬或非金屬(如碳棒)，另外又可區分為可溶性陽極及不溶性陽極兩種。可溶性陽極因電解作用溶解使其金屬離子擴散進入電鍍液中，作為補充金屬離子在陰極析出的量。使用不溶性陽極則無補充金屬離子的效果，必須定時對電鍍液進行檢驗及補充金屬離子鍍液的工作。

2.1.5 電鍍層的構造及性質

電鍍層與一般金屬塊材的結晶狀態不同，主要的不同點有電鍍層結晶晶粒尺寸、氫氣吸藏問題、不純物的混入及針孔的問題[5]。

1. 電鍍層結晶晶粒尺寸：

電鍍層結晶晶粒尺寸的大小由電鍍時結晶核的發生速度以及結晶生長速度的相對關係決定之。若晶核的發生速度大，而結晶的生長速度慢，則結晶緻密且微細。鍍層的結晶生長，一般與電流的方向一致，沿著電鍍面的垂直方向生長，隨著鍍層的生長，具有較困難的結晶面的結晶將逐漸減少，則鍍層結晶會成纖維狀、柱狀生長。鍍層若形成纖維組織，其機械性質和一般金屬塊材有顯著的不同。再者，鍍層愈厚，結晶粗大且表面粗糙。電鍍薄膜與普通的塊材金屬比較，其結晶方位不同且為多結晶方式，其晶粒尺寸很細小。

2. 氫氣吸藏問題：

電鍍時由於陰極發生的氫氣附著在電鍍面的表面上產生氫氣吸藏的問題，因此使電鍍層生成應力而增加硬度，氫氣吸藏後使得電鍍層具脆性，此為造成電鍍層破裂的主要原因，本次實驗將採空氣攪拌方式來防止氫氣吸藏問題。

3. 不純物的混入：

電鍍液中常有有機或無機的固態不純物混入，為了防止不純物混入影響鍍層品質，電鍍系統中須設計過濾系統來處理不純物以保持電鍍液的純度，處理方式有過濾、弱電解、活性炭吸除等方式。

4. 針孔的生成：

在進行電鍍時氫氣會附著於陰極(被鍍物)的表面上及異種物質所引起的結晶生長缺陷都會造成電鍍層針孔的生成，隨著電鍍層厚度的增加，針孔現象會隨之逐漸減少。

2.2 實驗設計概念

實驗擬在晶片上製作微懸臂樑，在光罩繪製完成後，配合電鍍系統結合微機電製程進行鍍金屬層的電鍍。利用微懸臂樑結構，如圖 2.2 所示，來進行薄膜材料的機械特性(楊氏係數、硬度及熱膨脹係數)量測工作。

薄膜材料的機械特性(楊氏係數、硬度及熱膨脹係數)量測方法的問題，將考量各種量測方法及實驗室現有的可用設備來選用簡單、快速及精確的量測方法，詳細的實驗流程在第三章中再予以討論。

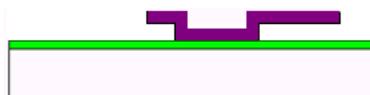


圖 2.2 製作微懸臂樑結構供測試時使用。

在完成微懸臂樑之後，將使用“2.3 分析設備與方法”中所提及的設備來進行電鍍層厚度、硬度、楊氏係數及熱膨脹係數的量測工作。

2.3 分析設備與方法

以下介紹電鍍層厚度、硬度、楊氏係數及熱膨脹係數的分析設備與方法。

2.3.1 電鍍層厚度分析設備與方法

使用表面微輪廓儀(Surface Profiler)針對欲量測的微懸臂樑結構固定端(Anchor)圖案的鍍層進行掃瞄，量測出的階段差值即為固定端的鍍層厚度值，如圖 2.3 所示，在測試的試片上會以微懸臂樑固定端圖案的鍍層作為厚度量測的目標物。進行熱膨脹係數分析時也須知道微懸臂樑(懸浮部份)的厚度，在釋放結構前進行微懸臂樑厚度的量測即可解決此問題。

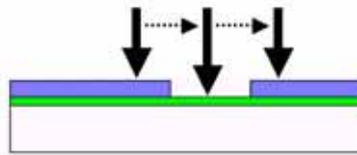


圖 2.3 使用表面微輪廓儀量測電鍍層階段差。

2.3.2 電鍍層楊氏係數及硬度分析設備與方法

運用電鍍層楊氏係數量測技術的微壓痕器量測法來進行楊氏係數及硬度的分析，微壓痕器(Nanoidenter)，如圖 2.4 所示，在測試材料為彈性材料的情形下，進行微壓痕量測得到的“負荷-壓痕深度圖”(Load-Displacement Diagram)，如圖 2.5 所示，在知道最大負荷及壓痕表面積的前提下，可推算出測試樣本的楊氏係數及硬度。使用微壓痕器量測電鍍層楊氏係數的同時也可量測電鍍層的硬度[16]，量測時會以微懸臂樑固定端(Anchor)圖案的鍍層作為楊氏係數及硬度量測的目標物，如圖 2.6 所示，楊氏係數及硬度的計算公式如式(2.2)、式(2.3)、式(2.4)所示。

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \times \frac{dP}{dh} \quad (2.2)$$

E為測試樣本的楊氏係數；A為微壓痕器 P_{\max} 時的壓痕表面積。

dP為微壓痕器移除壓力(Unloading)時壓力的變化量。

dh為微壓痕器移除壓力時壓痕接觸深度的變化量。

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2.3)$$

$$A = f \times h_c \quad (2.4)$$

A為微壓痕器 P_{\max} 時的壓痕表面積； h_c 為 P_{\max} 時的接觸深度。
f為一常數(f值將視壓痕器種類而定)。

公式中 P_{\max} 、A、 h_c 、 dP/dh 是由微壓痕器在測試試片時所得到的值。本次實驗將採用國科會國家毫微米元件實驗室 (NDL)中的奈米壓痕量測系統(儀器廠牌：美國MTS公司 Nano Indenter XP System)。奈米壓痕量測系統所使用的Berkovich微壓痕頭[25]如圖 2.7 所示，微壓痕頭的尖端半徑(Tip Radius)為 50 nm。



圖 2.4 奈米壓痕量測系統。

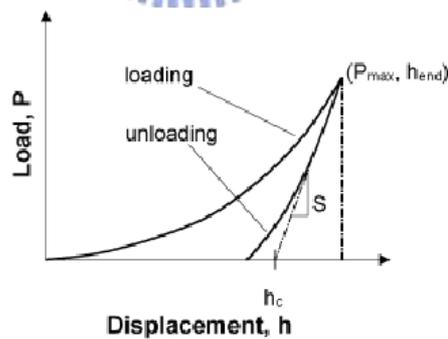


圖 2.5 負荷-壓痕深度圖[16]。

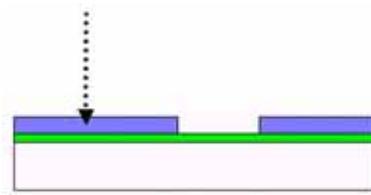


圖 2.6 使用微壓痕器(Nanoindenter)量測電鍍層硬度和楊氏係數。

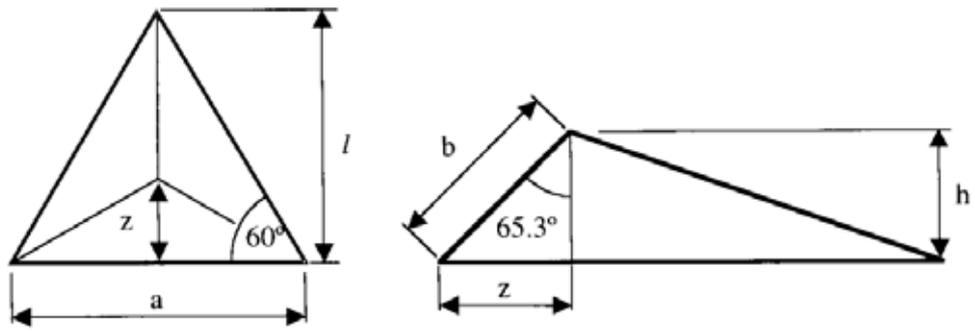


圖 2.7 奈米壓痕量測系統所使用的 Berkovich 微壓痕頭[25]。

2.3.3 電鍍層熱膨脹係數分析設備與方法

使用附 X-Y 軸位移顯示器的光學顯微鏡量測微懸臂樑的熱膨脹係數，如圖 2.8、2.9 所示。試片在溫度為 T 時，所量得的微懸臂樑長度為 L，接著進行昇溫動作，此時試片溫度上昇為 T'，所量得的微懸臂樑長度為 L'，得到上述數據後即可計算熱膨脹係數，如式(2.5)所示。

$$\alpha = \frac{L' - L}{T' - T} = \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (2.5)$$

α 為熱膨脹係數； ΔT 為溫度變化量； ΔL 為長度變化量。

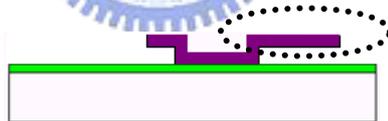


圖 2.8 熱膨脹係數量測示意圖。

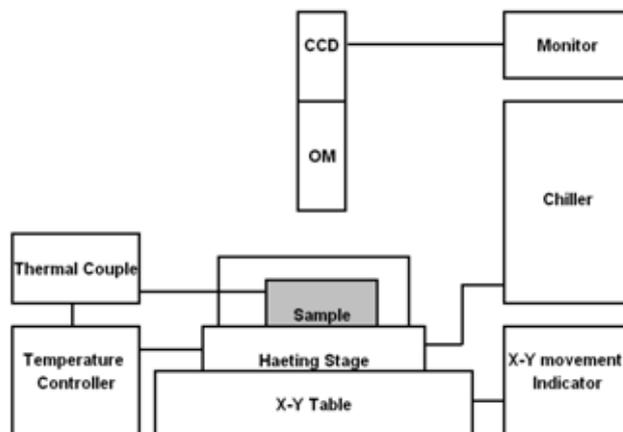


圖 2.9 熱膨脹係數量測平臺示意圖。