

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以 ICP-RIE 配合複合奈米強化微電鑄之 LIGA 法製作高寬深
比合金模仁之微結構與機械性質

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-009-020-

執行期間：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系

計畫主持人：涂肇嘉

計畫參與人員：葉翳民，廖志偉

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 22 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以 ICP-RIE 配合複合奈米強化微電鑄之 LIGA 法製作高寬深比合金

模仁

之微結構與機械性質

**The Microstructure and Mechanical Property of High Aspect Ratio
Mold Insert by LIGA Method of ICP-RIE with Nano-Strengthened
Composite Microelectroplating**

計畫編號：NSC 91-2216-E-009-020

執行期限：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

主持人：涂肇嘉 國立交通大學材料科學及工程學系

計畫參與人員：葉翳民、廖志偉 國立交通大學材料科學及工程學系

一、 中文摘要

本研究採用 ICP-RIE 深砂蝕刻在 P 型矽晶片上製作不同深寬比之方柱及 U 型槽微陣列模型，再利用脈衝複合電鑄製作奈米級二氧化鈦顆粒強化鎳鐵合金之高硬度、抗磨耗及耐腐蝕精密模仁。本研究除探討複合電鑄製程條件外，在模仁表面特性分析方面，主要利用掃瞄電子顯微鏡 (SEM) 及原子力顯微鏡 (AFM) 作表面形貌觀察及表面粗糙度分析；複合電鑄材料微結構探討則利用電子微探儀 (EPMA)、穿透式電子顯微鏡 (TEM) 及 X 光繞射儀 (XRD) 作成分分析及結晶方位探討，以瞭解電鑄二氧化鈦顆粒強化鎳鐵合金在不同電鑄條件下可能導致之結晶方位改變及材料性質之變化，最後配合奈米壓痕硬度以獲得完整之感應耦合電漿深砂蝕刻模造法加工微 (奈) 米級模仁之材料性質與微結構關連性。

關鍵詞：感應耦合電漿深砂蝕刻模造法，深砂蝕刻，Ni-Fe/TiO₂ 複合電鑄，掃瞄探針顯微鏡，奈米壓痕硬度

Abstract

This study fabricated micromold insert of various aspect ratios by ICP-RIE LIGA process. A special designed (pillar or U shape groove array) pattern on p-silicon as a micromold was produced with ICP-RIE deep etching, subsequent electroforming techniques filled the mold with TiO₂ nanoparticles reinforced Ni-Fe composite material. After removing silicon mold, final three dimensional high aspect ratio mold insert, which exhibiting high hardness, high wear and corrosion resistance at elevated temperature, was obtained. Using SEM and AFM, the surface morphologies and roughness of the products were examined. The composition, microstructure, and crystalline orientation of the electrodeposited material were determined by EPMA, TEM and X-ray diffraction. The microhardness measurement was performed using nano-indentation technique.

Keywords: ICP-RIE LIGA, deep Si etching, Ni-Fe/TiO₂ composite electroforming, SPM, nano-indentation

二、緣由與目的

標準 LIGA 製程[1]所製造出來的結構深度、精度、表面粗糙度、乃至深寬比皆具有較佳的優勢，但其同步輻射光源取得不易以及光罩製作上的困難，進而出現許多取代同步輻射光源的製程技術，例如紫外光深刻模造法 (UV-LIGA)、準分子雷射光深刻模造法 (Excimer Laser) 以及感應耦合電漿反應性離子蝕刻模造法 (ICP-RIE LIGA)，其中感應耦合電漿反應性離子蝕刻 (ICP-RIE LIGA) 因性能較接近同步輻射 X 光 LIGA (深寬比可大於 30)，且設備價格及製程成本相對便宜很多。目前世界上較常使用的技術為 STS ASE 蝕刻技術[2]，其係利用 Bosch 的交替蝕刻與高分子鈍化(alternating etch and polymerization)專利，並改變不同側壁鈍化方式來進行深砂蝕刻；較常使用之蝕刻反應氣體為 SF₆，鈍化氣體為 C₄F₈。目前感應耦合電漿反應性離子蝕刻已在矽晶片及玻璃上加工出許多微小元件，配合微電鑄製程可完成具特殊功能的微機電系統[3,4]。隨著 MEMS 系統及 LIGA 製程的開發，數百微米至幾十釐米的鍍層需求日殷，故精密微電鑄的應用已不再受限於傳統的範疇，因此對電鑄件之精密度、平坦性、均厚性、低內應力、高深寬比及機械強度等要求均越趨嚴格，故最近利用脈衝電鑄法生產微結構產品已漸成各方研究之重點。1971 年 Chen[5,6]以數學模式証實了脈衝擴散層的存在，並可估計脈衝電鑄時之質傳速率，1990 年 Yin, Pearson, Dennis 等[7,8]陸續提出一些模式說明脈衝電鑄可得較佳之鍍層緊密性、平整性及較高之均擲力 (Throwing Power) 平整力 (Leveling Power)。1992 年 Chin[9]以實驗方式探討脈衝電流 (Pulse Current)，脈衝週期 (Pulse Period) 及操作比率 (Duty Cycle) 對金屬分佈之影響。最近幾年 Donten, Yin 等[10,11]以脈衝電鑄作一些合金電鑄

之研究亦證實有良好之效果，研究發現脈衝電鍍的好處在於瞬間電流密度可以較直流電鍍為高，濃度過電壓可以減少，因而減少氫氣在陰極發生之可能性。為提升材料性質，近年來在金屬鍍液中加入奈米級陶瓷無機粉末製作金屬基陶瓷複合鍍層頗受重視，目前複合鍍研究大多集中在鎳基複合鍍層之開發，Guglielmi 針對 TiO₂/Ni 以及 SiC/Ni 進行相關研究，並且提出二階段吸附理論[12]。其鍍層在耐磨、硬度、降低內應力方面比純金屬更為卓越。

由發表之文獻知，目前複合鍍研究多重在各種電鍍參數對複合鍍層性能的影響，以達到表面改質的目的。然對於奈米粉末在高深寬比鍍層中之分散性，及利用奈米複合電鍍應用在微機電系統 (LIGA) 製程上之探討，仍十分罕見，本研究主要重點即探討奈米複合電鍍在高深寬比微構件沈積時奈米粉末分散性、合金微觀結構與其與鍍層機械性質之關係。

三、實驗步驟

3.1 ICP-RIE 製程

首先，在感應耦合電漿反應性離子蝕刻 (ICP-RIE) 蝕刻方面，使用 STS ASE 蝕刻技術，對 P 型矽晶片進行最佳加工參數調定。本實驗採用 CF₄ 作為鈍化氣體，SF₆ 作為蝕刻氣體。在試件預備方面，首先將矽晶片上長一層適當厚度之二氧化矽作為蝕刻遮罩，再旋塗 AZ4620 光阻作為微影定義圖案之用，接著利用設計好之圓形與 U 型陣列光罩，經紫外光曝光、顯影後得到欲加工之圖案再利用 B Bosch 的交替蝕刻與高分子鈍化方式 (alternating etch and polymerization) 對矽晶片進行深蝕刻加工，即可獲得可供微電鍍用之模版 (Template)。由於矽晶片導電性不佳，故在電鍍之前需先濺鍍一層導電起始層，由於本計畫針對高深寬比微結構電鍍研究，故導電層除需要具低電阻，與基材附著性佳外，特別還需具備高的階梯覆蓋性及優越的穩定性，因此本實驗在進行薄膜沉積之前，需先進行標準的 RCA 清洗製程，清洗完的晶圓馬上將其置入濺鍍系統 (sputtering system) 沉積 Cu 金屬薄膜。俟完成導電層後，即可實施脈衝複合微電鍍。

3.2 TiO₂ 複合電鍍製程

本實驗採用之鍍液組成及電鍍條件如表一所示：改變的變數有添加之 TiO₂ 粉體含量，依次添加 5g/L、10g/L、20g/L；操作週期 Duty Cycle = T_{on} : T_{on} + T_{off} 為 0.7, 0.5, 0.3，而固定的參數有溫度、pH、庫倫電量、攪拌方式。

電鍍過程之電源供應器是恆電位儀 (potentiostat /galvanostat EG&G263)， GPIB 介面卡由電腦控制，配合 Headstart 軟體控制脈衝波形產生。電鍍完成後，取出試片清洗烘乾，以電子微量天平秤重，計算其陰極還原電流效率，以利各項分析與測試。

四、結果與討論

4.1 電鑄參數對模仁成型之影響

在高深寬比之微細孔洞中，由於液體對流效應幾乎無法將金屬離子送入深孔之底部，因此擴散在深孔電鑄中可謂是質傳的主要機制，而攪拌與溫度之適度提昇均能有效提高質傳效率，另外，良好之介面活性劑亦佔有舉足輕重之地位。然而除以上之參數外，供電形式亦是奈微米尺度電鑄成敗之重要關鍵。一般傳統直流電鑄，其供電方式是在整個電鑄過程中維持恆定電流密度，這種電鑄方式效率高，惟容易在結構尖角處快速累積電荷，使得洞口較快被填滿，產生內部漏鍍缺陷；另外，因持續供電，使得陰極伴隨產生之氫氣，容易被迅速還原成核之原子團包覆其內，產生氣孔。此外隨結構尺寸縮小，對於微細間距之凹槽電鑄會產生兔耳結構(rabbit ear structure)，導致與鄰近結構溢鍍沾黏，降低微結構之解析度，圖 1 即本實驗用電流密度 1ASD 之直流電鑄產生之結構，由圖中，可見到鄰近之兩片版狀結構因溢鍍沾黏而結成一塊較厚版片。圖 2 則是平均電流密度 1ASD 之脈衝電鑄法在操作週期(duty cycle)=0.7 時所得之結果，圖中清楚顯示相鄰兩片狀結構之完整形貌。圖 3 則是平均電流密度 2ASD，操作週期(duty cycle)=0.3 之脈衝電鑄法所得之結果，由以上結果得知，脈衝電鑄法除可增加擴散層金屬離子濃度而改善深孔電鑄能力，亦可提供較充裕的時間使沈積原子擴散，避免狹縫洞口過早填滿，導致鄰近結構結成一厚版之現象，同時圖 3 顯示，在電鑄時操作週期較小時，配合陰極轉動方式攪拌可獲得完整之微結構，降低模仁缺損率。圖 4a，4b 是方柱結構矽模版圖，圖 4c 是直流電鑄鎳鐵合金模仁，由於深孔內部質傳不佳，導致結構呈現中空，且只複製部分矽模版，圖 4d 是脈衝電鑄鎳鐵合金模仁，明顯可見其結構複製性較圖 4c 為佳，能完整將矽模版結構翻製完成。

4.2 微硬度量測

一般的金屬材料多為複晶之材料，由於結晶位向的不同，產生許多晶界，當材料受到應力作用，差排移動到晶界附近時會受其阻擋，使得材料塑性變形不易，材料的硬度增加。而複合鍍之目的即藉由加入陶瓷粒子來阻擋鍍層中差排的移動，增加其微硬度，所以微硬度大小與內含的粒子多寡有直接的關係：晶粒的大小對微硬度也有很大的影響。本研究結果發現在添加 20g/l TiO_2 之 Ni-Fe- TiO_2 鍍層可得最大的硬度值為 875 HV，比電鑄鎳-鐵合金微硬度值約 600HV 明顯增加許多。圖 5 是奈米壓痕硬度位移負荷曲線圖及奈米壓痕 AFM 影像，由曲線圖中 Er 值可推算出 Ni-Fe- TiO_2 鍍層楊氏係數為 163Gpa。

4.3 鍍層中之 TiO_2 分散性

在複合電鑄中，奈米級粉末在鍍層中之分散性，對材料性質影響甚大，故一直是重要研究方向。本研究分別將添加 5g/l、10g/l 及 20g/l TiO_2 之模仁試片截

面與表面作 EPMA 分析，發現 10g/l 之複合電鑄模仁無論在表面或截面，其鍍層之 TiO_2 分散性均最佳，結果見圖 6 所示。

4.4 微觀組織探討

在同樣平均電流密度下，脈衝電鑄法因其尖峰電流密度(peak current density)較直流電鑄高，故沉積之合金材料晶粒成核速率高於晶粒成長速率，致使鎳鐵合金模仁晶粒尺寸較直流電鑄細小，由圖七 TEM 暗場影像(dark field)可清楚比較出此現象。圖八為電流密度 4ASD 下脈衝電鑄 X 光繞射圖，可發現與鎳鐵合金電鑄之結果相似，會產生 (111) 優選沈積結晶位向之現象，惟在繞射角(2θ)26 度處會有 Anatase 相 $\text{TiO}_2(101)$ 晶面繞射峰產生。

五、結論

1. Ni-Fe- TiO_2 複合電鑄模仁硬度與鍍層中的 TiO_2 粉末含量、分散性及電流密度有密切關係。
2. 脈衝電鑄法利用改變 Duty Cycle 及配合機械式攪拌可改善鍍層中奈米顆粒之分散性。
3. Ni-Fe- TiO_2 複合電鑄模仁最大微硬度值為 875HV，其操作參數為：電流密度 10ASD， TiO_2 添加量 10g/L，Duty Cycle 0.7，攪拌馬達轉速 500rpm。
4. Ni-Fe- TiO_2 複合電鑄模仁與鎳鐵合金電鑄之結果相似，會產生 (111) 優選沈積結晶位向之現象，惟在繞射角(2θ)26 度處會有 Anatase 相 $\text{TiO}_2(101)$ 晶面繞射峰產生。
5. 本研究成功以 TiO_2 奈米顆粒強化複合鎳鐵合金電鑄出最小線寬 $8\mu\text{m}$ ，深寬比接近 10 之微模仁。

六、計畫成果自評

台灣目前正積極投入的兩兆雙星計畫，無論半導體或光顯示器都有許多微米模具的商機，另外，其他如光電、光通訊、微流道生物晶片及 3C 產業也都是微米模具業的主要產品應用端，ICP RIE-LIGA 由於具備高深寬比微米模仁加工技術，可製作高精度、高強度之模仁(具)，適合量產各式精密零組件。本計畫在 Ni-Fe 合金及 Ni-Fe- TiO_2 複合電鑄模仁之研究中，發現脈衝法較直流法有較佳之成型性與解析度，特別適用於(次)微米深孔之模仁成型。在微觀組織方面，脈衝電鑄較直流電鑄有較小之晶粒，較佳之成分均質性及優良之機械性質。在添加強化奈米顆粒方面，研究結果發現，添加量與攪拌方式是主要影響因素。

總體而言，實驗進度符合原計畫規劃，藉由本研究結合深 Si 蝕刻技術及奈米複合電鑄，成功製作高強度耐磨耗低應力之金屬及複合材料模仁，相信可為國

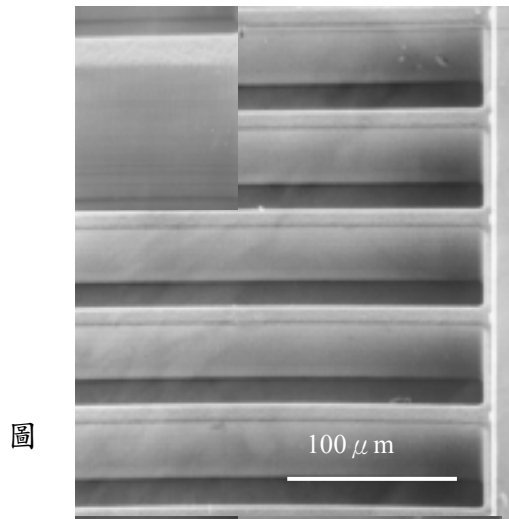
內微機電系統暨精密模具產業提供重要之技術參考。

七、參考文獻

1. E. W. becker , W. Ehrfeld and D. Munghmeyer , Microelectron. Eng.4,35,1986.
2. A.M. Hynes, et al., “ Recent advances in silicon etching for MEMS using the ASETM process “, Sensors and Actuators 74, pp.13-17, 1999.
3. D.Sander, R. Hoffmann, V. Relling, and J. Muller, “ Fabrication of Metallic Microstructures by Electroplating Using Deep-Etched Silicon Molds “, J. Microelectromechanical System, Vol. 4,No. 2, pp.81-86, 1995.
4. L.Fu , et al., “ Study of deep silicon etching for micro-gyroscope fabrication “, Applied Surface science, 177,pp.78-84, 2001.
- 5.H.Y Chen , J. Electrochem. Soc. 118 , 551 , (1971).
6. H.Y. Chen , ibid , 118 , 1132 ,(1971).
- 7.T.Pearson and J.K.Dennis , J.Applied Electrochemistry , 20 , 196 , (1990).
8. D.I. Chin and D. Balamurugan , “ An Experimental Study of Metal Distribution in Pulse Plating . “, Electrochimica Acta , vol , 37 , No.11 , pp. 1927-1934 ,(1992).
9. M.Donten , Z.Stojek , J. Applied Electrochemistry. 26, pp.665-672,(1996).
10. K.M.Yin , S.L.Jan , Surface and Coatings Technology , 88 , pp. 219-225 ,(1996).
11. K.C.Chan , N.S.Qu , Surface and Coating Technology , Vol:91 Issue: 3 May 20, (1997).
12. N. Guglielimi, J. Electrochem Soc., 119, 8, pp.1009-1012 (1972).

表一、鎳鐵合金電鑄液配方及操作條件

鎳鐵合金	硫酸鎳	180g/L
	硫酸鐵	10g/L
	氯化鐵	5g/L
	硼酸	40g/L
	糖精	3g/L
	界面活性劑	5ml/L
	二氧化鈦	5-20 ml/L
	溫度	50°C
	pH 值	2.7
	電流密度	1-10 ASD
操作週期	0.3-0.7	
供電方式	pulse current	



圖

1、直流電鑄法所得鎳鐵合金模仁

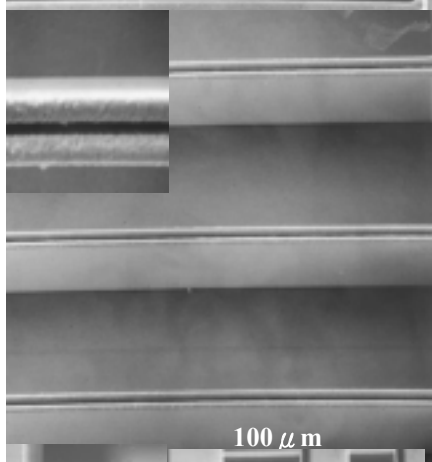


圖 2、脈衝電鑄法所得鎳鐵合金模仁

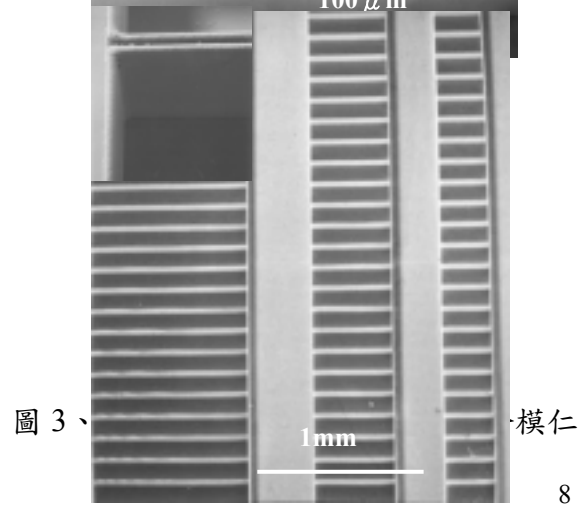
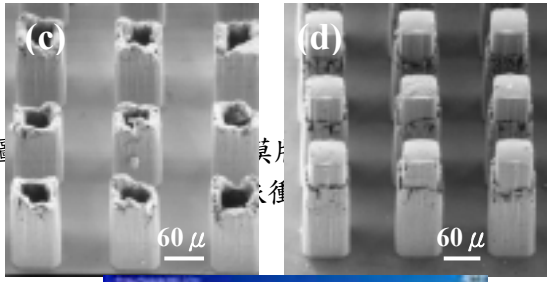
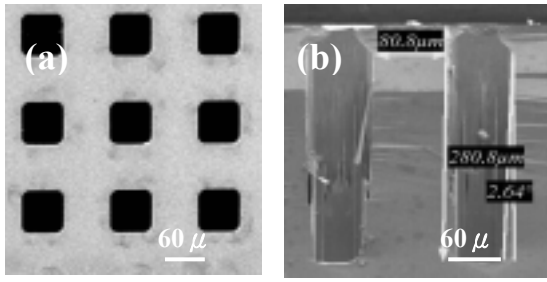


圖 3、模仁



形砂模版側視圖，(c)直流電鑄合金

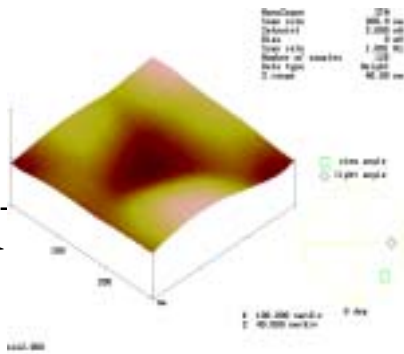
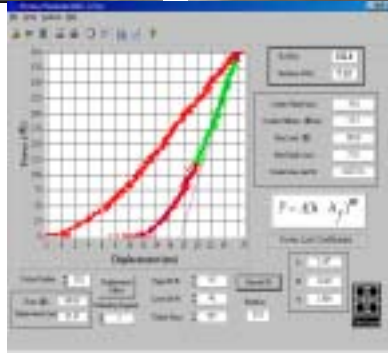
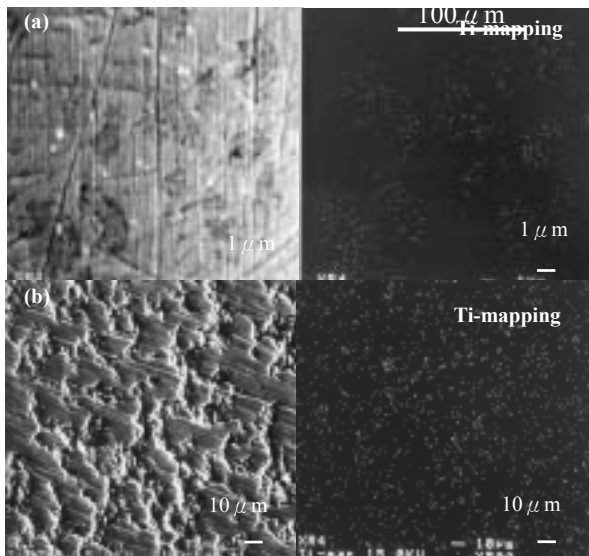


圖 5、Ni-奈

變壓痕試驗之位移-荷重曲線圖，(b)鍍層之



(b)

圖 6、(a) Ni-Fe- TiO₂ 複合鍍層截面 SEI 與 Ti mapping，圖(b) Ni-Fe- TiO₂ 複合鍍層表面 SEI 與 Ti mapping 圖

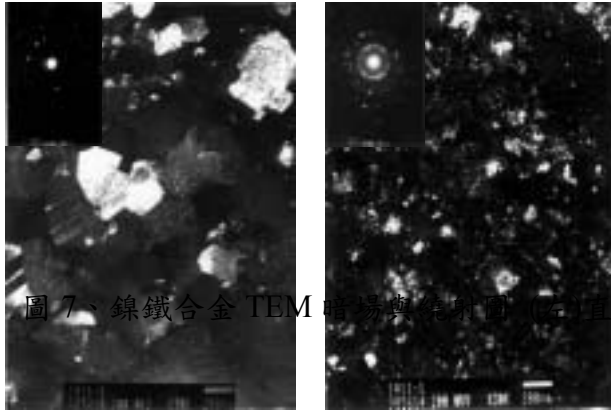


圖 7、鎳鐵合金 TEM 增錫與增鎳，(左)直流電鑄，(右)脈衝電鑄

