

陣列模仁微電鑄之數值模擬與實驗研究

夏曉文* 張百禹** 賀增原* 林柏宏***

*國防大學理工學院動力及系統工程學系

**和春技術學院商品設計學系

***國防大學理工學院國防科學研究所

摘 要

本文對陣列模仁微電鑄之探討，在數值模擬方面是藉由電鍍液流動、質量傳遞和陰極面電流反應等數學模式，進行分析旋轉效應對陣列 U 型孔洞微鑄件之流線、剪變率及濃度分佈。在實驗微鑄件是以掃描式電子顯微鏡觀測結構、X 光繞射儀測量粒徑，並利用微硬度測量儀之壓痕深度操作，獲得鑄件荷重、硬度值與材料彈塑性變形之關係。本文結果有助於瞭解陰極面旋轉速度影響，亦可為製作高硬度、低剪應力、複製性良好及表面精度高之微結構奠基。

關鍵字：微電鑄，旋轉效應，平均粒徑，硬度值

Numerical Simulation and Experimental Study for the Micro-Electroforming of Array Model

Sheau-Wen Shiah* Pai-Yu Chang** Tzeng-Yuan Heh* and Po-Hung Lin***

* *Department of Power Vehicle and System Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University*

** *Department of Product Design, Fortune Institute of Technology*

*** *Graduate School of Defense Science, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University*

ABSTRACT

The micro-electroforming of array model is investigated in this paper. A numerical method was developed for predicting the rotation effect on the streamlines, stress and voltage distribution of analytic mould and the analytic capacity in the cathode-field for flow field. The parameters of electrolyte flowing, mass transfer and current reaction in the cathode are included in the current mathematical model. As regard to the experiments, the microstructure of U-type holes is observed by using SEM, and the crystalline diameter by X-ray diffractometer and the relationship between force, hardness, and elastic deformation of material can be obtained from micro hardness meter. The above result can be useful to realize the rotation effect of cathode and to set up the basis of fabricating the microstructure of higher hardness, lower shear stress, good duplicating, and higher even surface.

Keywords: micro-electroforming, rotation effect, average crystalline diameter, hardness

文稿收件日期 96.03.08; 文稿修正後接受日期 96.12.27.

Manuscript received March 08, 2007; revised December 12, 2007.

1. 前言

隨著科技的進步和產品不斷地往輕薄短小的發展，促使製造技術朝向精密化、細微化、及高密度化快速演進。因此，微機械結構與微機電系統之精密電鑄加工日趨重要。微機電系統可使產品因微小化而提高性能、品質、產能、可靠度、附加價值及同時降低製造成本，此一技術之產品不但將大量取代現有高科技產品，並且會創造出許多難以預料之新世代產品。因此在產品設計時必須考慮製程時間、成本、精密度、可靠性材料等因素選擇適合之技術製作產品。傳統機械加工方式是以刀具將金屬材料作移除或變形以達到所欲之金屬結構零件，但受限於加工刀具之尺寸或微小化刀具的磨損，因此在於高深寬比微米級結構的金屬加工，若以傳統機械加工則難以達成。製造微系統技術的可批造技術中也提出了微光刻電鑄模造將可用以製造高深寬比的機械元件或結構，此技術主要包含了三個製程 X-ray 光刻術、電鑄與模造。在 LIGA 製程中電鑄技術是唯一可產生金屬結構之製程，因此微電鑄即是將金屬沉積於具有導電層的光阻母模內待沉積到所需厚度後再與母模脫離即可得到具有立體形狀的金屬模仁，進而製造可大量生產的模具。因此微電鑄也是屬微系統中重要的製程。

LIGA 製程的微電鑄技術即可利用電鑄所得之結構當成母模，加以製造金屬、陶瓷、塑膠等材質的微細零件，目前對於微細零件的製造技術已成熟應用於資訊、通信、光電、生化、醫療、環保、電子零件與精密機械。但在於高深寬比的微細零件之要求也具有相當重要性，因為此高深寬比之微結構可以製造微齒輪、微散熱片、靜電式微制動器、微馬達、質量分離噴嘴、繞射視微顯微鏡、超細紡口抽絲元件、

微氣輪機、光纖連接器與加速感應器等。其中結合了積體電路的光刻術、電化學的電鑄模造技術及高分子材料的模造技術，可以大量翻造高深寬比或複雜的立體形狀微結構藉以支援元件之強度和增加電磁致動性能，因此與 IC 製程極具整合性。

利用微機電系統之微光刻電鑄模造技術製作高精密度、高深寬比之微結構為現今最佳方法其製程技術可分為。光刻術：藉以光或能量束對光阻材料加工，將一厚層 X-ray 光阻經由特殊的 X-ray 光罩，應用 X-ray 照射在光阻上使其曝光，將照射過的光阻經顯影後可得由光罩圖案轉移的光阻模版。微電鑄：將顯影後之模仁轉換為金屬的微結構，因為曝光完成後的光阻為較軟的高分子材料，經由電鑄後所得之成品可轉變為較高強度、硬度金屬。微電鑄之原理為選用適當之電化學參數使鍍層加厚，再剝離母體成為一體成型之精密加工，且要求相當嚴格，如需形成高深寬比甚或更複雜的 3-D 微結構，鍍層成分、厚度需求均勻，表面平坦、低內應力及足夠機械強度與優良電磁性質。模造：以金屬微結構作為模仁，藉由熱壓或精密射出成形等技術而量產之金屬微結構，作為具有高產能的工件。

正因微結構的高深寬比及高厚度的特性，這也意味著微電鑄之鍍液將在一狹長的深孔細縫中進行，因此微電鑄程序中的控制條件，遠較於一般單純金屬電鍍程序更複雜，面臨著許多關鍵問題，如鍍液的穩定性、高內應力造成的鍍層缺陷、氫氣氣泡效應、合金鍍層的比例控制、界面張力、鍍層表面雜質吸附沉澱、深孔質傳效應等。然而許多針對微電鑄的研究大多以電化學的角度改變其操作參數，如電流密度、界面活性添加劑、電極動力學研究、合金鍍液之配分研究；甚少以物理中的計算流體力學與實驗量測之角度來觀測微電鑄時內部鍍液

流場、濃度分佈、電流密度、孔洞深寬比及陣列排列方式討論。有關上述微電鑄 (micro-electroforming) 製程的討論，除本身的幾何形狀考量之外，並包括內應力、電流密度、攪拌效應及鍍液濃度等主要影響變因，由於該製程所要求的品質極為高，故為確定技術上的可行，往往需先對各項主要影響變因從實驗或數值模擬方面加以探討。

關於微電鑄製程主要影響變因的研究，在過去文獻的討論中所顯示的結果與相關效應，大致歸納如下：

(1) 內應力：電鑄時若鍍層內應力過大，會使微結構產生扭曲變形、鍍層易剝離及造成結構破損，故必須控制鍍層內應力之增加。Yang 與 Kang[1]利用第二個陰極，可減少 Ni 鍍層之間的內應力，增進 Ni 鍍層之均勻性。Savinell 等 [2]研究 Ni-P 合金之電鍍，利用脈衝電流增加鍍層的拉伸應力與降伏應力，可降低內應力。Tan 與 Chan[3]也利用脈衝反轉電流降低電鑄鍍之內應力，並獲得甚佳之成效。

(2) 電流密度：一般電鍍採直流電鍍，但直流電所產生的鍍層內應力較大，進而造成鍍件表面不平整。但如使用脈衝電流，則能提高鍍層的密度，增加鍍層與底材之附着力，降低鍍層的孔隙度及內應力。Lee 等[4]及 Yin 等[5]使用脈衝電流進行鍍-鎢電鍍，結果發現隨著脈衝電流密度的增加，鍍層的鎢含量有逐漸增加傾向。

(3) 攪拌效應：利用旋轉陰極板加強鍍液對流效應，可增加鍍液中金屬離子質傳效果，攪拌更可減少擴散層的厚度，並可改善孔內擴散層質傳問題。Andricacos 等[6]使用旋轉環碟電極技術，探討攪拌效應對鍍鐵合金組成的影響，以及測量圓盤狀平面電鍍之電流密度與極化曲線，並發現攪拌對於鍍鐵合金組成與鍍浴之電流效率有很大的影響。

(4) 鍍液濃度：鍍液 PH 值高低對於鍍層抗蝕

能力之影響，Yamasaki 等[7]研究指出鍍-鎢鍍層之組成受鍍液中氯化銨濃度影響甚大。在氯化銨 0.5 mol/l 時，鍍層中鎢含量達最大值，然而過多的氯化銨濃度反而會降低鍍層中鎢的含量。此外，鍍液種類的選擇對電鑄之化性也有影響。Gould 與 Lopez[8]於 SiO_x 上進行三明治電鑄時，發現鋁電鍍液之穩定性不如金電鍍液。

此外，由於數值方法的快速發展，微電鑄製程的分析亦可從數學與物理 (電學及流體力學) 的觀點，並利用程式進行模擬研究。Hessami 與 Tobias [9]模擬鍍-鐵合金的共沉積，建立擴散與對流方程式。Pesco 與 Cheh [10] 發現當孔洞內為高深寬比時，鍍液的質傳僅有擴散作用。當孔洞內鍍液之流動為層流時，鍍液的質傳效應則有擴散與對流作用。Kondo 等[11]進一步地將質傳觀念帶入微電鑄流場研究，探討質傳中的對流效應與各種深寬比關係，而其中主要之論點為 200 μm 以上之孔洞以對流為主，100 μm 以下之孔洞其質傳則以擴散效應為主。Georgiadou [12]以電鍍液 0.002 mol/l CuSO₄ + 0.1 mol/l H₂SO₄ 預測陰極工件之電流密度值。Duchanoy 與 Lopicque [13] 將角度變化之觀念帶入孔洞深寬比中，來探討電流密度之影響，並發現在低雷諾數時對於鍍層表面可得均勻分佈的現象。然而，上述文獻未有完整地將電鍍液流場分佈、電鍍液質量傳遞分佈及陰極表面電壓、電流傳遞分佈和剪應力分佈一併分析探討。

另有微電鑄物件之結構性質變化方面，Beck 等[14]指出鍍-矽電鍍後鍍層之硬度將大幅提昇。Hall[15]及 Petch [16]的經驗公式顯示奈米材料的機械性能與本身平均粒徑有顯著關係。El-Sherik 等[17]指出當材料晶粒小於次微米時，其材料硬度值將隨晶粒尺寸的縮減而變小最後會趨近於零。

綜上所述，本文在計算流體力學之數值方

面將著重以旋轉效應進行探討陣列U型孔洞微鑄件之流線分佈、剪變率分佈及濃度分佈等現象，至於實驗部份則採取電鑄液 0.6 mol/l $\text{CuSO}_4 + 1.85 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ ，於長 $90.28 \mu\text{m}$ 、寬 $49.1 \mu\text{m}$ 、深 $50 \mu\text{m}$ 的U型孔洞進行微電鑄製作，並觀測孔洞之表面結構均勻度及估算電鑄銅平均粒徑，以及量測電鑄物件荷重、硬度與材料彈性變形、塑性變形和潛變變形之關係，進而提出銅材料之微電鑄物件硬度值與銅平均粒徑的關係。經由本研究結果將可作為製作高硬度、低剪應力、複製性良好及表面精度高微結構之重要基礎。

2. 模擬分析

在進行數值模擬方面，本文首先提出相關於電鑄液的基本假設，其次針對微電鑄的物理行為建立統御系統，其中包括質量守恆與動量守恆、電壓分佈、離子濃度擴散及電流密度等方程式。本文計算之U型陣列孔洞幾何外形及各邊界條件詳如圖1所示，參數a和b為孔洞的寬與深、而h則為自由液面的高度、參數w是孔洞與孔洞之間的距離，計算時所設定之參數則如表1所示。

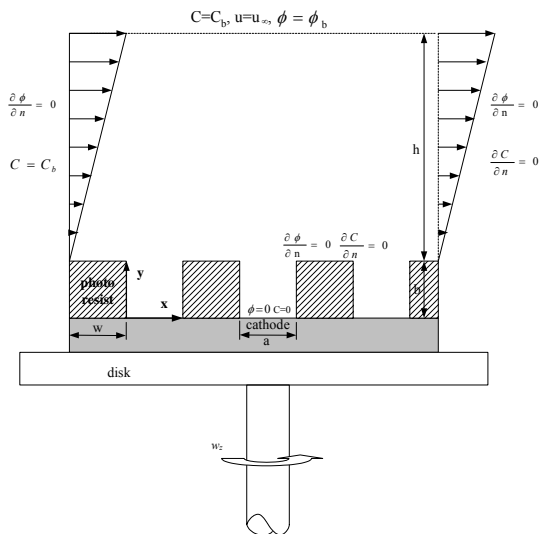


圖 1. x-y 計算幾何面參考圖

表 1. U 型孔洞幾何外型及電鑄液參數

Parameters	Parameter's Values
Cavity width, a	$30 \mu\text{m}$
Cavity depth, b	$10 \mu\text{m}$
Free electrolyte surface height, h	$40 \mu\text{m}$
Distance between the cavities, w	$30 \mu\text{m}$
Rotation effect, R	0/50/100 RPM
Exchange current density	10 A/m^2
Anode start current density	500 A/m^2
Electrolyte density, ρ	1080 kg/m^3
Electrolyte dynamic viscosity, μ	$1.153 \times 10^{-3} \text{ kg/m-s}$
Electrolyte kinematic viscosity, ν	$1.07 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Electrolyte diffusion coefficient, D	$1.67 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
Electrolyte conductance coefficient, k	38 1/Ohm-m

2.1 基本假設

本文中的數值模型為 3D 計算域且為卡氏座標系統，電鑄液之物理特性與狀態假設為：

1. 採取工作流體之電鑄液為 0.6 mol/l $\text{CuSO}_4 + 1.85 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ 於U型孔洞進行微電鑄，電鑄液之溫度設定為 20°C 。
2. 在於U型孔洞進行微電鑄時的過程視為均勻的化學反應率，藉由本文中最高轉速 $R=100 \text{ RPM}$ 時之流場狀態，當中雷諾數 $\text{Re} = (\rho \cdot \nu \cdot L) / \mu = (\rho \cdot LR \cdot L) / \mu \cong 3.56$ ($\rho=1080 \text{ kg/m}^3$; $\mu=1.153 \times 10^{-3} \text{ kg/ms}$; $L=1.95 \times 10^{-4} \text{ m}$)，因此設定電鑄時為穩態和層流過程。
3. 忽略動量方程式中的熱傳效應與可壓縮性。

2.2 統御方程式

電鑄之電化學反應是在一給定濃度的電鑄液中，將金屬離子或合金離子在電鑄工件做沉積。為選擇適當的操作條件及避免工件造成空洞，以達到均勻沉積的目的，故在限制電流中考慮接近電極的濃度變化、電鑄液中歐姆電阻的壓降、電極表面過電位等問題。上述物理現象需要以相關的方程式或經驗式來表現其電鑄液流動、質量傳遞和電極表面反應等電鑄行

為，分別討論如下：

1. 連續方程式： $\nabla \cdot (\rho U) = 0$ (1)

其中 U 為三個速度分量(u, v, w)的合成速度，而 ρ 則為電鍍液密度。

2. 動量守恆方程式：

$$(U \cdot \nabla)U = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 U$$
 (2)

其中 P 為電鍍液中的壓力， μ 為電鍍液黏度。

3. 金屬離子濃度的對流擴散方程式：

$$\nabla \cdot \rho U C = \nabla \cdot J$$
 (3)

其中 $J = \rho D \nabla C$ ， C 為離子濃度， D 為金屬離子的擴散係數。

4. 電壓 ϕ 之分佈滿足 Laplace 方程式：

$$\nabla^2 \phi = 0$$
 (4)

5. 電流密度的計算採用歐姆定律：

$$i = -k \nabla \phi$$
 (5)

其中 i 為電流密度， k 為電導係數。

2.3 計算條件

本文計算之 U 型陣列孔洞各邊界條件詳如圖 1 所示。當中應用於電壓值與離子濃度的計算條件則利用方程式為：

$$ND \frac{\partial \phi}{\partial n} + Q\phi = S$$
 (6)

其中 ϕ 為電壓，則 D 表示為電導係數；而 ϕ 金屬離子濃度，則 D 表示為金屬離子的擴散係數； N, Q, S 視各自滿足條件所設定之係數。

1. 進口面邊界條件：

對於在進口速度的邊界條件而言，因為鍍液是位於光阻面與自由液面之間，所以將設定為速度梯度的形式。

速度 $(du/dy)_{y=0} = const$ ， $v=w=0$ ；電壓 $\partial \phi / \partial n = 0$ ；離子濃度 $C = C_b$ 。

2. 對稱面（出口邊界面）條件：

因為本文在 U 型陣列模仁只取前三個孔洞模擬，故出口邊界面為計算域的對稱面。對於在出口速度的邊界條件而言，因為鍍液是位於光阻面與自由液面之間，所以將設定為速度梯度的形式。

速度 $(du/dy)_{y=0} = const$ ， $v=w=0$ ；電壓 $\partial \phi / \partial n = 0$ ；離子濃度 $\partial C / \partial n = 0$ 。

3. 自由液面邊界條件：

因為自由液面即為電鍍液之表面，故設定邊界條件為常數。

速度 $u = u_\infty$ ；電壓 $\phi = \phi_b$ ；離子濃度 $C = C_b$ 。

4. 絕緣壁面（光阻面）邊界條件：

而在考慮光阻面的條件時，則設定電壓值與離子濃度皆為 0。

速度 $u=v=w=0$ ；電壓 $\partial \phi / \partial n = 0$ ；離子濃度 $\partial C / \partial n = 0$ 。

5. 陰極面邊界條件：

而在考慮陰極面的條件時，因為尚未鍍上種子層所以設定電壓值與離子濃度皆為 0。

速度 $u=v=w=0$ ；電壓 $\phi = 0$ ；離子濃度 $C = 0$ 。陰極面旋轉速度為 z 軸方向的角速度 R (rad/sec) = RPM x $2\pi/60$ 。

2.4 參數計算

1. 計算域的設計：考慮 Sc (Schmidt Number) 與速度邊界層及濃度邊界層之關係為：

$$\delta / \delta_c = Sc^{1/3} = (\nu / D)^{1/3}$$
 (7)

其中 ν 為運動黏滯係數， D 為金屬離子的擴散係數。在本文計算中， $Sc = \nu / D \approx 64$ ，因此設定 $\nu = 1.07 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $D = 1.67 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ，且從上式可求得全展速度邊界層約為全展濃度邊界層的四倍，故取自由液面之高度為四倍光阻的高度。

2. 進出口速度：參考 Kondo 等[11]之分析方式，並以 Pe (Peclet Number) 計算其進出口的速度梯度方程式如下：

$$Pe = [\delta^2 (du/dy)_{y=0}] / D$$
 (8)

在上式中，入口與出口流之 $(du/dy)_{y=0}$ 將以邊界層厚度為 $\delta = 4 \times 10^{-5} \text{ m}$ 、金屬離子的擴散係數為 $D = 1.67 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 來計算。

3. 進出口平均濃度：因濃度邊界層厚度極小，故設定為均勻濃度，可由電鍍液 0.6 mol/l CuSO_4 和 1.85 mol/l H_2SO_4 計算之，並求出其

平均濃度 $C_b = 0.5374 \text{ mol/l}$ 。

4. 自由液面電壓：考慮其計算關係式為

$$\phi_\infty / (\delta + \delta_c) \approx \phi_a / \zeta \quad (9)$$

其中陽極電壓 ϕ_a 為 2 V、且陽極與陰極間的距離 ζ 為 5 cm，因此設定自由液面電壓 $\phi_\infty = 0.002 \text{ V}$ 。

5. 孔洞陰極表面濃度分佈：考慮 Sh (Sherwood Number) 之定義如下

$$Sh = ka / D \quad (10)$$

D 為金屬離子的擴散係數、 k 為質傳係數

$$k = [D(\partial c / \partial y)_{y=0} / \Delta C] \quad (11)$$

如以質量分數 (Sh / Sh_{\max}) 曲線計算：

$$\begin{aligned} Sh / Sh_{\max} &= (ka / D) / (ka / D)_{\max} \\ &= k / k_{\max} = (\partial c / \partial y)_{y=0} / [(\partial c / \partial y)_{y=0}]_{\max} \end{aligned} \quad (12)$$

6. 摩擦係數分率：可藉由 Incropera 和 DeWitt [18] 提出之 $C_f / C_{f_{\max}}$ 加以計算，故在微電鑄孔洞口的剪應力分佈所獲得之摩擦係數分率如下：

$$\begin{aligned} \frac{C_f}{C_{f_{\max}}} &= \frac{\tau_s}{\rho V^2 / 2} \\ &= \left(\frac{\tau_s}{\rho V^2 / 2} \right)_{\max} \end{aligned} \quad (13)$$

7. 電流密度分率：可從微電鑄孔洞口電壓分佈所獲得的分率計算電流密度分率 I / I_{\max} 如下：

$$I / I_{\max} = \nabla \phi / \nabla \phi_{\max} \quad (14)$$

本文中計算域網格系統與程式模擬部分，是藉由 CFD-RC 軟體來運算，是以有限體積法來處理偏微分型式之統御方程式。模擬之幾何模型與格點系統均採用數值計算網格分佈和配置，在於網格方面乃採用多區塊模式，且以結構性格點來建構運算所需之網格系統，並利用連續方程式的離散方程式求得所需之數值。在本文中所採取的收斂標準是以流場參數之收斂標準則為 $1.0E-8$ 達到收斂標準，以迭代運算流場的連續、動量等方程式，進而求解出流場中之電鍍液流場分析、電鍍液質量傳遞情形及陰極表面電壓、電流傳遞情形和剪應力分佈等。

3. 實驗量測

在實驗中對 U 型陣列孔洞和平板分別進行微電鑄處理，相關儀器之設定與實驗程序之步驟分述如下：

1. 電鑄物件製作：矽晶片經由光刻、顯影形成光阻結構，底層加上鎳鈷合金導電層後得到欲電鑄之 U 型孔洞物件。單一孔洞之長 $90.28 \mu\text{m}$ 、寬 $49.1 \mu\text{m}$ 、深 $50 \mu\text{m}$ ，孔洞與孔洞間的距離則為 $43.16 \mu\text{m}$ 。
2. 鍍液配置：硫酸銅 150 g/L、硫酸 180 g/L 配置而成 1 公升之 $0.6 \text{ mol/l CuSO}_4 + 1.85 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ 鍍液，並置放於加熱磁攪拌器 (Hot Plate, PMC 720 SERIES) 上使鍍液產生均勻混合。
3. 電鑄進行：脈衝式電流產生儀 (Current Pulse Generator, HOKUTO DENKO HC-113) 之電流設定為 $8 \mu\text{A}$ ，並且夾於不鏽鋼材質之耐酸鹼陽極，而陰極夾欲電鑄物件後，則置放於鍍液中，即可開始進行電鑄。
4. 製作具備導電性之已電鑄物件：把完成電鑄物件放入鍍金機 (Ion Sputter, HITACHI E-1010) 當中，並將電流值維持在 10~20 mA 開始進行鍍金過程，此有利於掃描式電子顯微鏡顯像。
5. 電鑄物件表面形狀觀測：設定電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, HITACHI S-3000N) 電子束強度為 15 kV 掃描物件表面，保持在 10^{-4} 至 10^{-6} Torr 的真空環境中，以二次電子成像原理觀測表面微結構形狀。
6. 電鑄物件硬度量測：使用微硬度測量儀 (Micro Zone Tester, Akashi MZT-500 Series) 將所欲量測電鑄物件緊密黏附於夾具表面，利用鑽石頭壓痕器 (Indenter, Berkovich Angle 65.03°) 進行微硬度量測，

並利用資料擷取器 (ACER P4-2.33G) 記錄所量測數據。

7. 電鑄物件晶粒尺寸量測：使用 X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer, Rigaku RINT 2200)，設定銅靶 (Cu K α) 光源波長 ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)、操作電壓為 32 kV、電流為 30 mA、每 0.05 度記錄一點、掃描速率為每分鐘 2.5 度和入射角為 2 度，藉此獲得電鑄物件之繞射峰及繞射圖形。

4. 實驗量測

從上述針對微電鑄所進行之數值計算與實驗量測中，可獲得以下結果，並分別討論之。

4.1 模擬分析

在 $C_b=0.5374\text{ mol/l}$ ， $\phi_\infty=0.002\text{ V}$ ， $Pe=1.31$ 之給定條件下，藉由改變陰極面旋轉速度 $R=0、50、100\text{ RPM}$ ，可瞭解其效應對微電鑄之影響。從觀察中得知當改變陰極面旋轉速度時，將造成流線場之影響，此在於電鑄過程中是為液體與固體兩相的接觸，光阻的表面與鍍液之間存在相互的關係，因為電解作用及毛細現象會使得在陰極面上產生析氫反應，並造成氣泡附著於兩側壁面，利用改變陰極面旋轉效應來探討排出氣泡的效果，以避免鑄件有氣孔達到鑄件均勻性。圖 2 為流線等值線圖，改變陰極面旋轉參數為 $R=0、50、100\text{ RPM}$ 以進行分析與探討。當改變陰極面旋轉參數將影響速度場之變化，陰極面旋轉後會因離心力的作用而使得孔洞內部鍍液朝兩側流動並向上流出，進而間接將氣泡帶出孔洞。當陰極面旋轉參數 $R=0\text{ RPM}$ 時，其流速所產生的現象與 Kondo 等 [11] 研究孔洞寬度 ($30\text{ }\mu\text{m}$) 形成渦流現象的數值結果相符合。當陰極面旋轉參數 $R=0\text{ RPM}$

時，在於流場當中有一等速度流線稱為穿越流，此穿越流之特色為電鍍液經由電鑄孔洞口接觸上游處進入孔洞內部而由下游孔洞口處流出，其穿越流之數值為 0.0091。流線等值線圖因為受到流道變更之影響，所以孔洞底部接近光罩處兩側位置產生渦流，其值皆為 -0.0007 呈現逆時鐘流動。陰極面旋轉參數 $R=50\text{ RPM}$ 時，在孔洞內有些許渦流，這是因為陰極面在三維流場中具有離心力所造成的旋轉速度所造成的現象，並且旋轉對於陰極面造成的流場形成了質傳對流，並且在於陰極面中間部份也呈現較高的流速。陰極面旋轉參數 $R=100\text{ RPM}$ 時，則亦有渦流現象的產生，對於微電鑄孔洞而言 $R=100\text{ RPM}$ 不同於 $R=0\text{ RPM}$ 所呈現的三維流場旋轉效應，將提高了質傳對流效應而降低了質傳擴散效應。

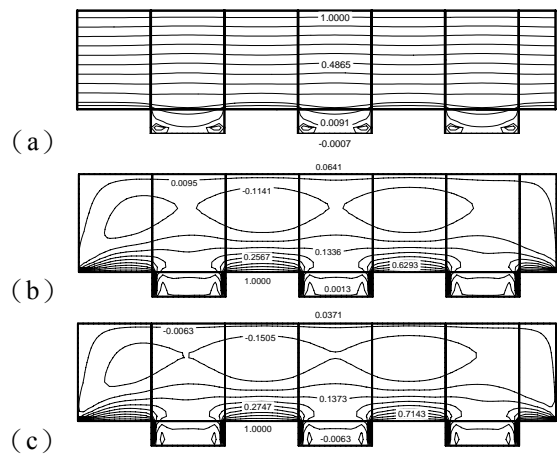


圖 2. $C_b=0.6\text{ mol/l}$ ， $\phi_\infty=0.002\text{ V}$ ， $Pe=1.31$ ， $w=30\text{ }\mu\text{m}$ ， $a=30\text{ }\mu\text{m}$ ，(a) $R=0$ (b) $R=50$ (c) $R=100\text{ RPM}$ 之流線等值線圖

圖 3 為改變旋轉速度 R 之剪變率等值線圖，當改變流速並且在接近孔洞部位時，因為受到了流道凸張與旋轉離心力對於三維流場中速度場之變化，所以剪應變率亦隨之改變。當 $R=0\text{ RPM}$ 時，所展現出為環繞中央孔洞部分呈對稱的分佈，並且因為沒有渦流效應的變化所以造成速度場和剪應變率亦隨之減少，在孔洞口處僅得到較小的速度梯度的表現。當 $R=50、$

100 RPM 時，由於渦流效應將造成三維流場中速度場之變化的影響，所以剪應變率亦跟隨著增加，當流速接近孔洞時受到了流道變更之影響，因此造成了孔洞口外緣與兩側部分產生剪應變率聚集的情況。

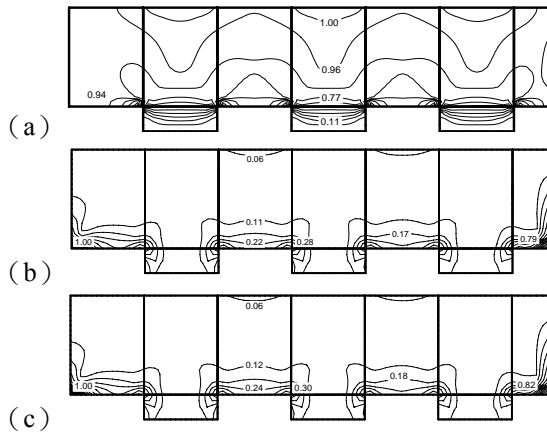


圖 3. $C_b=0.6 \text{ mol/l}$, $\phi_\infty=0.002 \text{ V}$, $Pe=1.31$, $w=30 \mu\text{m}$, $a=30 \mu\text{m}$, (a) $R=0$ (b) $R=50$ (c) $R=100 \text{ RPM}$ 之剪應變率等值線圖

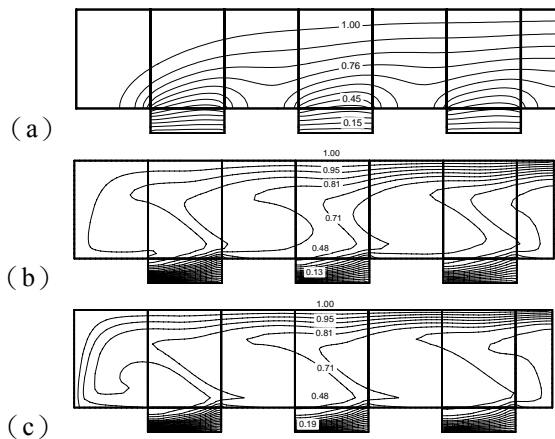


圖 4. $C_b=0.6 \text{ mol/l}$, $\phi_\infty=0.002 \text{ V}$, $Pe=1.31$, $w=30 \mu\text{m}$, $a=30 \mu\text{m}$, (a) $R=0$ (b) $R=50$ (c) $R=100 \text{ RPM}$ 之濃度等值線圖

圖 4 顯示改變旋轉速度 R 之濃度等值線圖，旋轉速度 $R=50$ 、 100 RPM 時，因為受到了三維流場中離心力的渦流現象影響，將導致濃度分佈值較大且分佈較均勻，當中並具有較強的質傳對流效應。當旋轉速度提高時可使得下沖速度較能達到孔洞底層處，因此在三維流場

中旋轉速度越快 $R=100 \text{ RPM}$ 時之離心力，將會造成孔洞口之速度梯度越大，而速度梯度的增加會有助於新鮮鍍液的交換，進而造成陰極面有較多的鍍液累積，所以有助於孔洞中濃度的分佈，也會造成銅離子獲得較高的質傳分率。當沒有旋轉速度 $R=0 \text{ RPM}$ 時，僅有受到入口處流速的影響，所以只有在孔洞兩側處產生渦流的效應，將造成孔洞內濃度的平坦分佈，致使孔洞口至陰極面處產生了局部質傳擴散效應為主的結果。

電鑄參數值為 $C_b=0.5374 \text{ mol/l}$ 、 $\phi_\infty=0.002 \text{ V}$ 、 $Pe=1.31$ ，改變旋轉速度 $R=0$ 、 50 、 100 RPM 之質量分率 Sh/Sh_{max} 如圖 5。當 $R=0 \text{ RPM}$ 時，在陰極面之 Sh 值與 Kondo 等 [11] 數值相互驗證後，結果顯示具有良好的一致性，且其均方根誤差皆小於 1.37% 。當旋轉速度 $R=0 \text{ RPM}$ 時，在孔洞兩側產生渦流的現象，使得在 $X=0$ 的濃度分佈為最大值。這是因為新鮮的鍍液在孔洞入口擴散至陰極表面配合渦流現象加強了局部的擴散質傳效應。隨著流速往孔洞右方移動，濃度因電鑄時消耗了銅離子，故使濃度隨之下降。在孔洞的右側面 $X=0.95\sim 1$ 時，再一次因渦流現象加強了局部的質傳擴散效應。當旋轉速度提高時 $R=50$ 、 100 RPM ，會因為三維流場中離心力的作用使得孔洞內部鍍液朝孔洞之兩側流動，並且下沖速度也可維持至底層處。當轉速越快時孔洞口之速度梯度也越大，而速度梯度的增加有助於新鮮鍍液的交換，造成陰極面具有較多鍍液的累積，所以可使得孔洞當中濃度分佈也較佳。當接近孔洞左側面 $X=0$ ，因為對流效應的影響，使得有較好的質傳濃度分佈；而在接近孔洞右側面 $X=0.8\sim 1$ 時，因為對流效應使得濃度分佈緩慢提升，將造成孔洞內濃度的分佈密集，當中的質傳則以對流效應為主。綜合而言，旋轉現象加強了在孔洞口至陰極面之局部對流效果，濃度分佈值較大且分佈

較均勻，藉此可應用於實驗架構中。

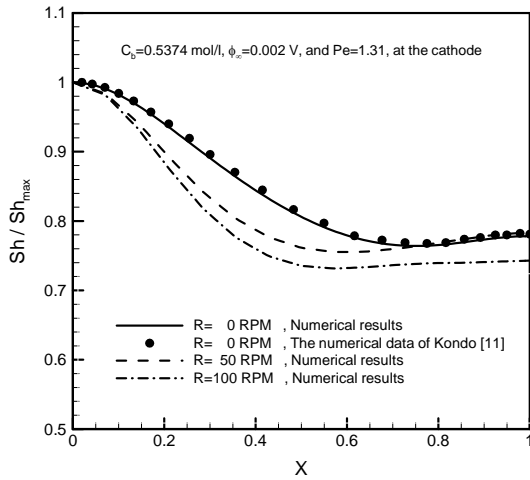


圖 5. $C_b=0.5374 \text{ mol/l}$, $\phi_\infty=0.002 \text{ V}$, $Pe=1.31$ 及 $R=0, 50, 100 \text{ RPM}$ 之質量分率 Sh/Sh_{max} 圖

圖 6 顯示在 $C_b=0.5374 \text{ mol/l}$ 、 $\phi_\infty=0.002 \text{ V}$ 、 $Pe=1.31$ 條件下，改變旋轉速度 $R=0, 50, 100 \text{ RPM}$ 時，在孔洞口摩擦係數分率 C_f/C_{fmax} 之分佈，該圖結果皆呈現中垂的現象。微結構電鑄物件的品質受到摩擦係數分率的影響甚大，當改變陰極面旋轉參數時，會影響三維速度場之變化，所以摩擦係數分率也隨之改變；並且因為孔洞底部接近光阻面處的兩側所造成的變化，將造成孔洞中間的部分具有較低的摩擦係數分率。將陰極面旋轉後，會因三維流場中離心力的作用使得孔洞內部鍍液朝孔洞之兩側流動並向上流出，使得孔洞兩側呈現摩擦係數分率較高。當旋轉速度 $R=100 \text{ RPM}$ 時，使得達到較大的速度梯度而有較高摩擦係數分率，此時質傳則以對流效應為主。藉此可使得電鑄物件具有較佳的均勻性，可應用於實驗架構中。

圖 7 為在 $C_b=0.5374 \text{ mol/l}$ 、 $\phi_\infty=0.002 \text{ V}$ 、 $Pe=1.31$ 條件下，改變旋轉速度 $R=0, 50, 100 \text{ RPM}$ 時，於在孔洞口之電流密度分率 I/I_{max} 分佈圖。當旋轉速度 $R=0 \text{ RPM}$ 時，孔洞兩側產生電流聚集的現象，所以越接近孔洞兩側的電流密度也越大，因此於孔洞口將呈現凹型狀態。當旋轉速度 $R=50, 100 \text{ RPM}$ 時，因為具有三維流

場中離心力的影響，所以擁有高的電流密度分率，並且當中的質傳是以對流效應為主，當電壓分佈在於接近自由液面處將有較高的分佈，也將造成電壓獲得較高的效果，所以呈現上凸的現象，並且與旋轉速度 $R=0 \text{ RPM}$ 相互比較，則可獲得較高的電流密度分率，當電流密度分率越均勻時則微結構電鑄層也較均勻。可以預測當具有旋轉速度時，可獲得較平坦的電流密度分率，所形成的微鑄層外形也將會較平坦，藉此可應用於實驗架構中。

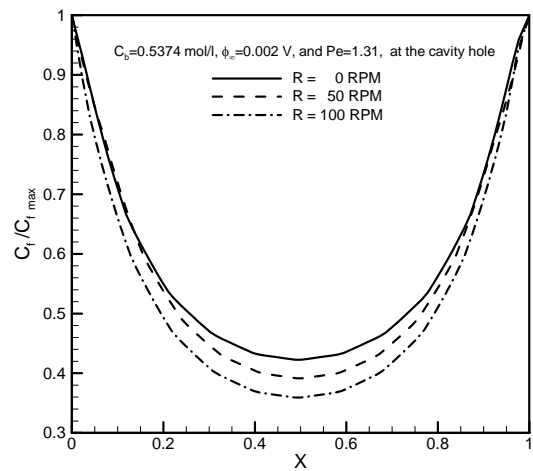


圖 6. $C_b=0.5374 \text{ mol/l}$, $\phi_\infty=0.002 \text{ V}$, $Pe=1.31$ 及 $R=0, 50, 100 \text{ RPM}$ 之摩擦係數分率 C_f/C_{fmax} 圖

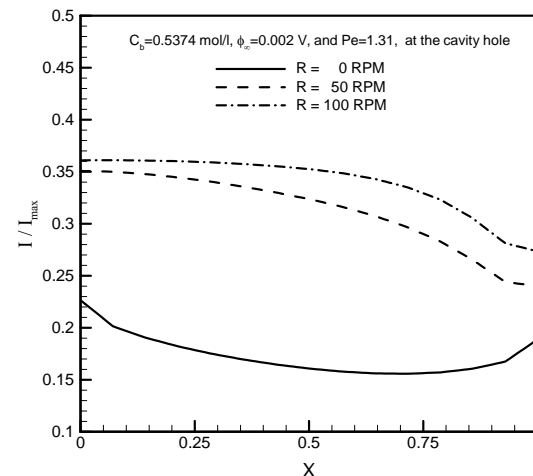


圖 7. $C_b=0.5374 \text{ mol/l}$, $\phi_\infty=0.002 \text{ V}$, $Pe=1.31$ 及 $R=0, 50, 100 \text{ RPM}$ 之電流密度分率 I/I_{max} 圖

4.2 實驗量測

圖 8 所示為放大 500 倍陣列孔洞銅電鑄物件 SEM 圖，因為 SEM 是以二次電子成像原理觀測，所以可藉由顏色之變化，判斷鍍層表面微結構之均勻度。顏色較深表示所接受的電流密度較低使其鍍層較薄，顏色較淺表示所接受的電流密度較高且使鍍層堆積較厚。由結果可觀測出電鑄物件的表面均勻度佳，並且晶粒的分佈也相當均勻。

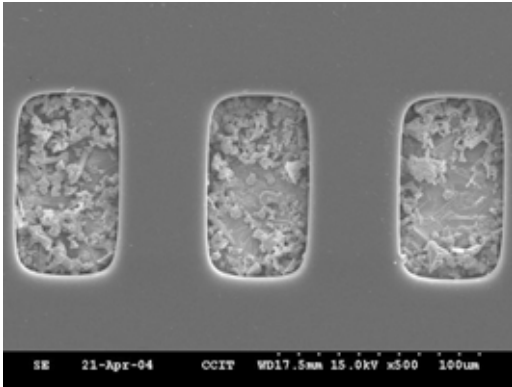


圖 8. 三孔陣列微電鑄物件 SEM 圖 (500 倍率)

設定微硬度測量儀之施加荷重 (Force) 為 300 mN，總量測時間為 60 sec。在前 30 sec 為負載時間 (Load Time) 荷重由 0 mN 至 300 mN，其次 15 sec 為荷重 300 mN 之持續時間 (Hold Time)，最後 15 sec 為卸除負載時間 (Unload Time) 荷重由 300 mN 回復至 0 mN，其中鑽石頭壓痕器之係數為 3.858。

圖 9 顯示陣列孔洞銅電鑄物件之荷重與硬度關係圖，在該陣列孔洞之電鑄物件共量測了三組數據，位置則分別為第一、二、三個孔洞的正中央位置進行量測，並與一完全相同電鑄條件下之平板表面進行量測比較。結果顯示荷重由 0 mN 至 300 mN 時，硬度變化結合材料之彈性變形和塑性變形而呈現曲線遞減。當固定荷重時受材料潛變變形影響，所以得到的硬度值皆非常高，這是因為初始量測時，鑽石頭壓

痕器瞬間接觸電鑄物件即開始施予荷重，進而造成硬度值極大反應，一般可忽略此段所量測的硬度值。最後在卸除荷重的過程時，硬度變化再度受材料之彈性變形影響呈現曲線遞減，但最終受材料疲勞所致，故無法回復至原來硬度變化。同時由該圖中也可顯示陣列孔洞銅電鑄物件在不同位置所量測的三組數據，未受到壁面效應太大影響，所以荷重變化與硬度值變化仍具有一致性。然而，不論是施加荷重或卸除荷重過程，對電鑄於陣列孔洞物件所得到的硬度值較平板物件所得到的硬度值增加許多。當固定荷重 300 mN 對電鑄於平板物件所得到的硬度值約 10^1 mN/mm²，僅為陣列孔洞電鑄在同一壓痕深度所得到硬度值 (約 10^2 mN/mm²) 的 1/10。此表示證明電鑄於孔洞電鑄物件較電鑄於平板物件具有較佳的硬度表現。當進行孔洞電鑄將造成銅晶粒的尺寸變小，因此可使結構更加緊密並且加強材料的硬度。

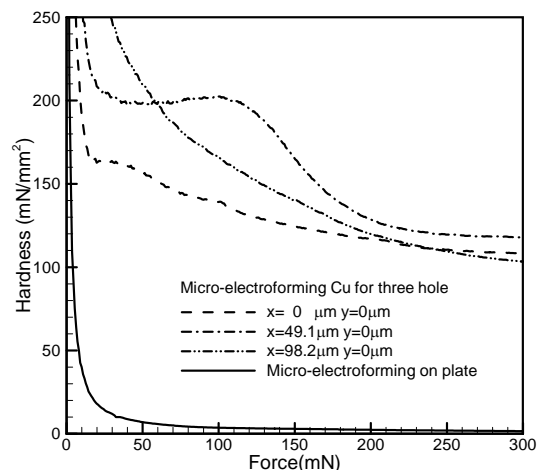


圖 9. 陣列孔洞之荷重與硬度比較圖

圖 10 為應用 X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer, Rigaku RINT 2200)，並設定銅靶光源波長 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (0.15418 nm)、操作電壓為 32 kV、電流為 30 mA、每 0.05 度記錄一點、掃描速率為每分鐘 2.5 度和入射角為 2 度，所獲得銅電鑄物件之繞射峰及繞射圖形，而晶粒

尺寸 d 則可依據下列 Scherrer's 公式計算之：

$$d = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (15)$$

其中 λ 為銅靶光源波長, β 為 FWHM (Full Width at Half Maximum), θ 則為 Bragg angle。在圖 10 中, y 軸為強度 (intensity) 方向, 而進入基準線 (enter baseline) 值為 162.7137, 波峰最大值為 943.5698 (對應之 $2\theta_{peak} = 43.28 \text{ deg}$), 故中線 (middle line) 值為 553.1418, 由此一中線值可得到第一擷取曲線點 (curve intercepts) 為 $2\theta_1 = 42.70 \text{ deg}$, 以及第二擷取曲線點為 $2\theta_2 = 44.02 \text{ deg}$, 二者之差即為 $\beta = 2\theta_2 - 2\theta_1 = 0.02304 \text{ rad}$ 。將上述數據及 $\theta = \theta_{peak} = 0.37769 \text{ rad}$ 代入公式 (15), 則可得到該電鑄銅物件之晶粒尺寸為 $d=6.48 \text{ nm}$ 。

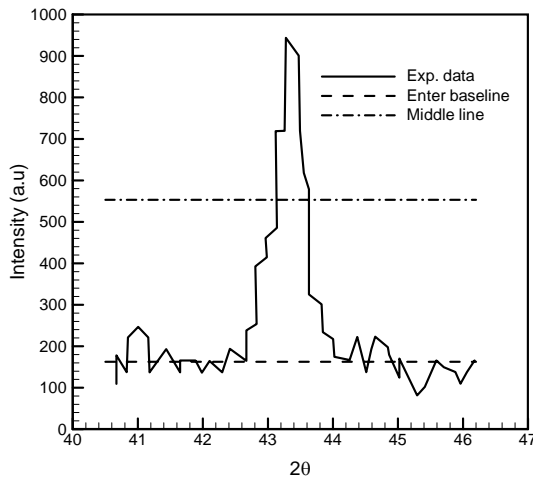


圖 10. 陣列孔洞銅電鑄物件之 XRD 圖

根據 Hall-Petch 經驗公式[15,16], 可得知屈伏強度 (Yield Stress) 會隨著晶粒粒徑的變小而增加。其關係式為：

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{C}{\sqrt{d}} \quad (16)$$

其中 σ_0 為摩擦應力 (Friction Stress), d 為晶粒的平均粒徑, C 為一經驗常數。但是常數 C 並非在所有的晶粒範圍內都維持定值, 將隨著晶粒尺寸的縮減而變小, 最後會趨近於零。材料硬度 H_v 與屈伏強度 σ_y 具有成正比 ($H_v/\sigma_y=3$) 的關係, 且材料的硬度 H_v 也會隨著晶粒尺寸的縮小而增大, 其關係式為：

$$H_v = H_0 + k_H d^{-1/2} \quad (17)$$

其中 H_0 和 k_H 為常數, d 為晶粒尺寸。圖 11 為銅晶粒尺寸與電鑄物件之硬度關係, 其中方格點為 Nieman 等 [19] 將銅材料於 6.2~100 nm 的 Hall-Petch 圖, 而圓點為本研究藉由陣列孔洞銅電鑄物件於孔洞中心位置之量測與計算值, 即銅晶粒尺寸為 6.48 nm 和硬度為 2.133 GPa。經與 Nieman 等 [19] 之結果相互比較後, 可驗證本研究具有良好之一致性。

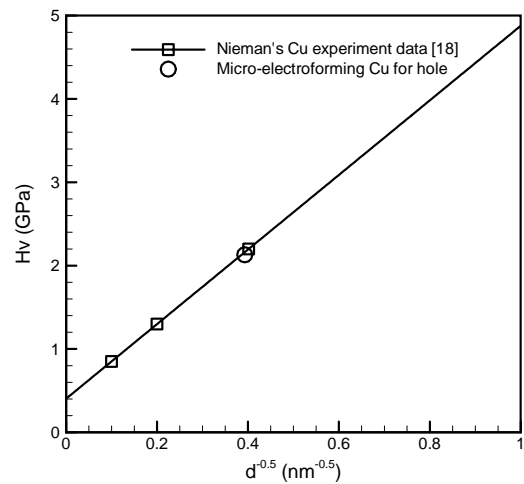


圖 11. 銅晶粒尺寸與硬度圖

5. 結論

從本文對陣列模仁微電鑄之數值模擬與實驗分析的研究中, 可獲至以下結論與建議：

1. 本文藉由電鍍液流動、質量傳遞和陰極表面的電流反應等數學模式, 模擬分析旋轉效應對於 U 型孔洞電鑄微結構物件之流線分佈、剪變率分佈及濃度分佈。
2. 改變陰極面旋轉參數, 可以使得下沖速度較能到達陰極表面, 造成陰極面有較多的鍍液累積, 對孔洞中的濃度分佈也較大且分佈較均勻, 當中並具有較強的質傳對流效應, 進而達到鑄件均勻性。
3. 在 $R=0 \text{ RPM}$ 時, 陰極面之質量分率 Sh/Sh_{max} 分佈值與 Kondo 等之數值相互驗證後, 顯示

良好的一致性, 而其均方根誤差皆小於 1.37 %, 當中的質傳則以擴散效應為主。而旋轉現象加強了在孔洞口至陰極面之局部對流效果, 當中的質傳則以對流效應為主。

4. 微結構電鑄品質受到摩擦係數分率 $C_f/C_{f_{max}}$ 影響甚大, 將陰極面旋轉後會因離心力的作用使得孔洞內部鍍液朝孔洞之兩側流動並向上流出, 致使達到較大的速度梯度而有高摩擦係數分率, 進而可達成鑄件的均勻性。
5. 電流密度分率 I / I_{max} 均勻則微結構電鑄層也較均勻, 當具有旋轉速度時可獲得較高的電流密度分率和較平坦的電流密度分率, 進而形成的微鑄層外形也會較平坦。
6. 經由 SEM 圖觀測 U 型孔洞銅電鑄物件之表面均勻度佳, 顏色較深表示所承受的電流密度較低, 導致鍍層較薄, 顏色較淺表示所承受的電流密度較高, 導致鍍層堆積較厚。
7. 以荷重與硬度關係量測銅電鑄物件的彈性變形、塑性變形和潛變變形, 藉此計算電鑄物件的硬度。U 型孔洞銅電鑄物件之硬度不論量測的位置是否相同, 但所得到的硬度值皆大致為 2.133 GPa 皆大致相同, 並且所量測之硬度值較平板電鑄物件的硬度值較大。
8. 藉由 X 光繞射儀之量測, 並將所得數據代入晶粒尺寸之計算式, 可得銅晶粒尺寸為 6.48 nm。本研究量測之銅晶粒粒徑尺寸與硬度值, 經與 Nieman 等之結果驗證比較後, 皆可符合, 且具有良好之一致性。

5. 結論

本研究承蒙行政院國科會專案計畫(NSC 94-2212-E-268-001)補助, 特此致謝。

參考文獻

- [1] Yang, H., and Kang, S. W., "Improvement of Thickness Uniformity in Nickel Electroforming for the LIGA Process," J. Machine Tools and Manufacture, Vol. 40, pp. 1065-1072, 2000.
- [2] Savinell, R. F., Zeller, R. L., and Adams, J. A., "Electrochemically Active Surface Area: Voltammetric Charge Correlation for Ruthenium and Iridium Dioxide Electrodes," J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 2, pp. 489-494, 1990.
- [3] Tan, H. J. and Chan, K. C., "Numerical Analysis of an Inside-out Tube Inversion Process," J. of Materials Processing Technology, Vol. 66, pp. 130-136, 1997.
- [4] Lee, S. L., Lee, Y. F., Chang, M. H., and Lin, J. C., "Pulse Plating Effects During Ni-W Electrodeposition," Corrosion Prevention & Control, pp. 71-76, 1999.
- [5] Yin, K. M., Jan, S. L., and Lee, C. C., "Current Pulse with Reverse Plating of Nickel-Iron Alloys in a Sulphate Bath," Surface and Coatings Technology, Vol. 88, pp. 219-225, 1996.
- [6] Andricacos, P. C., Tabib, J., and Romankiw, L. T., "Stripping Voltammetry of Nickel-Iron Film Electrodeposited on Platinum Using a Rotating Ring-Disk Electrode," J. Electrochem. Soc, Vol. 135, No. 5, pp. 1172-1174, 1988.
- [7] Yamasaki, T., Schlobmacher, P., Ehrlich, K., and Ogino, Y., "Formation of Amorphous Electrodeposited Ni-W Alloys and Their Nanocrystallization," Nanostructured Materials, Vol. 10, No. 3, pp. 375-388, 1998.
- [8] Gould, R. D., and Lopez, M. G., "Electrical

- Conductivity and Dynamics of Electroforming in Al-SiO_x-Al Thin Film Sandwich Structure,” *Thin Solid Films*, Vol. 433, pp. 315-320, 2003.
- [9] Hessami, S., and Tobias, C. W., “A Mathematical Model for Anomalous Codeposition of Nickel-Iron on a Rotating Disk Electrode,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, pp. 3611-3616, 1989.
- [10] Pesco, A. M., and Cheh, H. Y., “The Current Distribution within Plated Through-Holes: II. The Effect of Periodic Electrolysis,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol.136, No. 2, pp. 408-414, 1989.
- [11] Kondo, K., Fukui, K., Uno, K., and Shinohara, K., “Shape Evolution of Electrodeposited Copper Bumps,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 6, pp. 1880-1886, 1996.
- [12] Georgiadou, M., “Modeling Current Density Distribution in Electrochemical Systems,” *Electrochemical Acta*, Vol. 48, pp. 4089-4095, 2003.
- [13] Duchanoy, C., and Lopicque, F., “Current Distributions on Patterned Electrodes in Laminar Flow,” *Chemical Engineering Science*, Vol. 55, pp. 1115-1126, 2000.
- [14] Beck, U., Smith, D. T., Reiners G., and Dapkunas, S. J., “Mechanical Properties of SiO₂ and Si₃N₄ Coatings: A BAM/NIST Co-Operative Project,” *Thin Solid Films*, Vol. 332, pp. 164-171, 1998.
- [15] Hall, E. O., “The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results,” *Proceedings of the Physical Society of London*, B64, pp. 747-753, 1951.
- [16] Petch, N. J., “The Cleavage Strength of Polycrystals,” *J. of the Iron and Steel Institute*, Vol. 174, pp. 25-28, 1953.
- [17] El-Sherik, A. M., Erb, U., Palumbo, G., and Aust, K. T., “Deviations from Hall-Petch Behaviour in As-Prepared Nanocrystalline Nickel,” *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 27, pp. 1185-1188, 1992.
- [18] Incropera, F. P., and DeWitt, D. P., “Fundamentals of Heat and Mass Transfer,” 5th ed., John Wiley and Sons, New York, pp. 348-354, 2002.
- [19] Nieman, G. W., and Weertman, J. R., “Mechanical Behavior of Nanocrystalline Cu and Pd,” *J. Mater. Res.* 6, Vol. 5, pp.1012-1027, 1991.