

明新科技大學

明新科技大學 校內專題研究計畫成果報告

探討化學鍍液中添加 1,10-菲繞啉對鍍層之影響
Effects of 1,10-Phenanthroline on Electroless Copper Deposition

計畫類別：任務型計畫 整合型計畫 個人計畫

計畫編號：MUST-104 化材-7

執行期間：104 年 01 月 01 日至 104 年 09 月 30 日

計畫主持人：梁世明

共同主持人：

計畫參與人員：蕭文隆

處理方式：公開於校網頁

執行單位：工學院化材系

中 華 民 國 104 年 10 月 30 日

明新科技大學校內專題成果報告 公開授權書

(提供本校辦理紙本與電子全文授權管理用)

本授權書為明新科技大學校內專題研究計畫成果報告授權人：

在明新科技大學 工 學院 化材 系所 104 年度校內專題研究計畫。

研究計畫編號：MUST-104 化材-7

研究計畫名稱：探討化學鍍液中添加 1,10-菲繞啉對鍍層之影響

計畫類型：個人型

執行期限：104 年 01 月 01 日 至 104 年 09 月 30 日

茲同意將授權人擁有研究之上列成果報告；紙本授權全文公開陳列於本校圖書館，為學術研究之目的以各種方法重製，或為上述目的再授權他人以各種方法重製，不限地域與時間，惟每人以一份為限；成果報告之電子檔（含摘要），本校圖書館保留以供文獻典藏使用，但可依使用權限授權於網路公開，提供讀者非營利性質之免費線上檢索、閱覽、下載或列印。

成果報告之電子檔案使用權限授權，請勾選下列一項：

- 校內外立即公開全文(含摘要)
- 校內外立即公開摘要，校內立即公開全文，一年後校外公開全文
- 校外僅於公開摘要，校內立即公開全文，校外永不公開全文

授權人：

(請親筆正楷簽名)

E-Mail：smin@must.edu.tw

中 華 民 國 104 年 10 月 30 日

摘要

由於銅金屬具有較低之電阻率、應力裂縫及較好的電性可靠度，加上金屬鑲嵌技術之研發，近年來超大型積體電路（ULSI）之製程漸漸以銅導線來取代過去的鋁合金導線。利用金屬鑲嵌技術製作銅導線之關鍵在於銅金屬填入技術之開發，而化學析鍍銅技術為可應用於銅金屬填入之技術，近年來為發展 IC 銅導線研發之重點。

本研究主要探討以 FR-4 為基板以化學鍍的方式來沉積銅，化學鍍液中共同添加聚乙二醇及 1,10-菲繞啉兩種添加劑，以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察鍍層的表面型態，及 X 光粉末繞射儀(XRPD)測量結晶結構、再以能量散射光譜儀(EIS)探討添加劑 1,10-菲繞啉在不同濃度下對化學鍍反應之影響、最後用四點探針可得知添加劑濃度的改變對鍍層電阻的影響。

關鍵字：FR-4、化學鍍、1,10-菲繞啉、添加劑、表面型態、結晶結構

Abstract

Recently copper has been used to replace Al metallization in ultra large scale integrated (ULSI) technology because of low resistivity and stress-induced voiding. Copper can be deposited by physical vapor deposition, thermal-induced reflow, chemical vapor deposition, electroplating and electroless deposition. Electroless copper deposition can be processed with high speed in mass production. Therefore, Electroless copper deposition would be a potential technology for the manufacture of ULSI.

This study investigates the deposition of copper FR-4 substrate to the electroless plating, Chemical bath together added around the polyethylene glycol and 1,10 - Phenanthroline two kinds of additives, The coating surface morphology observed by scanning electron microscopy (SEM), And X-ray powder diffraction (XRPD) measurements the crystal structure, Then the energy dispersive spectrometer (EDS) to investigate the influence of additives 1,10 - Phenanthroline around the morphology under different concentrations of the electroless plating reaction, Finally, the four-point probe to know the impact of the change of the concentration of additives on the coating resistance.

Keywords: FR-4 · Electroless copper plating · 1,10 - Phenanthroline · Additive · Surface morphology · Crystal structure

目 錄⁺

摘 要	i ⁺
Abstract	ii ⁺
誌 謝	iii ⁺
目 錄	iv ⁺
表目錄	vii ⁺
圖目錄	viii ⁺
第一章 序論	1 ⁺
1.1 前言	1 ⁺
1.2 印刷電路板製程之演進	2 ⁺
1.3 銅箔基板	3 ⁺
1.4 積體電路內金屬連線的演進	3 ⁺
第二章 文獻回顧	6 ⁺
2.1 添加劑的種類對電鍍的影響	8 ⁺
2.1.1 平整劑	8 ⁺
2.1.2 光澤劑	8 ⁺
2.1.3 抑制劑	9 ⁺
2.1.4 氫離子	9 ⁺
2.2 化學鍍銅之理論	11 ⁺
2.2.1 化學鍍銅之反應式	14 ⁺
2.2.2 化學鍍銅之反應機制	15 ⁺
2.2.3 化學鍍銅析鍍液之組成及其作用	16 ⁺
2.3 交流阻抗儀分析原理	18 ⁺
2.3.1 常見等效電路元件之電化學物理性質	21 ⁺
2.3.2 交流阻抗光譜的基本解析圖	24 ⁺
2.4 研究動機	28 ⁺
第三章 實驗方法及儀器分析原理	30 ⁺
3.1 化學銅析鍍	30 ⁺

3.1.1 化學銅析鍍之化學藥品.....	30+
3.1.2 基材前處理.....	32+
3.1.3 化學鍍銅之藥品配方.....	33+
3.1.4 化學鍍銅之實驗步驟.....	34+
3.1.4.1 試片規格.....	34+
3.1.4.2 化學鍍銅之流程圖.....	34+
3.2 電化學電鍍法.....	35+
3.2.1 電鍍銅鍍之化學藥品.....	35+
3.2.2 電鍍銅之鍍液配方.....	35+
3.2.3 電鍍銅之實驗步驟.....	36+
3.2.3.1 試片規格.....	36+
3.2.3.2 電鍍銅之流程圖.....	36+
3.3 銅鍍層附着力.....	37+
3.3.1 測試附着力使用之藥品.....	37+
3.3.2 百格測試.....	37+
3.3.2.1 百格測試之實驗步驟.....	38+
3.4 化學鍍銅層分析儀器及量測原理.....	39+
3.4.1 X 光粉末繞射儀.....	39+
3.4.2 掃描式電子顯微鏡.....	40+
3.4.3 四點探針電阻率量測儀.....	41+
3.4.4 能量散射光譜儀.....	42+
3.5 交流阻抗光譜分析.....	43+
3.5.1 交流阻抗光譜分析使用之藥品.....	43+
3.5.2 交流阻抗光譜分析之儀器.....	45+
3.5.3 交流阻抗鍍液之藥品配方.....	46+
3.5.4 交流阻抗光譜之實驗步驟.....	46+
第四章 結果與討論.....	47+
4.1 化學鍍銅析鍍厚度與析鍍速率.....	47+
4.2 鍍層之電阻率.....	51+

4.3 化學銅鍍層表面形態之分析	52 ⁺
4.4 化學銅鍍層結晶結構、晶粒大小分析.....	56 ⁺
4.4.1 結晶結構.....	57 ⁺
4.4.2 結構係數 TC.....	61 ⁺
4.4.3 晶粒大小.....	63 ⁺
4.5 化學鍍銅層之元素分析.....	65 ⁺
4.6 以交流阻抗光譜探討化學鍍液之析鍍機制.....	70 ⁺
4.6.1 奈奎斯特圖.....	70 ⁺
4.6.2 波特圖.....	72 ⁺
4.6.3 等效電路模擬圖.....	73 ⁺
第五章 結論.....	76 ⁺
參考文獻.....	77 ⁺
作者簡介.....	81 ⁺

表目錄^v

表 1-1	不同金屬性質之比較.....	5 ^v
表 2-1	各種沉積薄膜技術之比較.....	7 ^v
表 3-1	化學鍍液配方組成.....	33 ^v
表 3-2	電鍍液組成.....	35 ^v
表 3-3	交流阻抗光譜量測之鍍浴成份.....	46 ^v
表 4-1	利用重量分析法計算與 FESEM 量測鍍層析度厚度及析鍍速率.....	49 ^v
表 4-2	化學鍍銅鍍層的薄膜電阻及電阻率.....	51 ^v
表 4-3	銅之標準 X-射線繞射光譜資料表.....	57 ^v
表 4-4	添加 PEG 及不等量 1,10-菲繞啉的化學鍍銅層之 X-ray 粉末繞射光譜分析	62 ^v
表 4-5	添加 50ppm PEG 及不等量 1,10-菲繞啉之銅層晶粒大小分析.....	64 ^v
表 4-6	添加 PEG 及 1,10-菲繞啉對化學鍍銅層之阻抗及電容之影響.....	71 ^v

圖目錄^v

圖 1-1 訊號傳輸時間延遲與線寬之關係圖.....	4 ^v
圖 2-1 化學鍍銅沉積於活化金屬表面之氧化還原反應.....	12 ^v
圖 2-2 混成電位求得方法.....	12 ^v
圖 2-3 甲醛為還原劑之化學鍍銅反應極化曲線示意圖.....	13 ^v
圖 2-4 FRA 的運作簡圖.....	18 ^v
圖 2-5 阻抗以直角和極座標繪成平面向量圖.....	20 ^v
圖 2-6 三種電雙層電容模型 (a) Helmholtz 模型 (b) Gouy 與 Chapman 模型 (c) Stern 模型與其電位比較圖.....	23 ^v
圖 2-7 擴散阻抗效應之奈奎斯特圖.....	25 ^v
圖 2-8 電化學反應等效電子電路圖.....	25 ^v
圖 2-9 一個反應步驟之奈奎斯特圖.....	26 ^v
圖 2-10 二個反應步驟之奈奎斯特圖.....	26 ^v
圖 2-11 一個反應步驟之波特圖.....	27 ^v
圖 2-12 二個反應步驟之波特圖.....	27 ^v
圖 3-1 百格測試之原理.....	37 ^v
圖 3-2 掃描式電子顯微鏡之示意圖.....	41 ^v
圖 3-3 四點探針之示意圖.....	41 ^v
圖 3-4 能量散射光譜儀構造圖.....	42 ^v
圖 3-4 交流阻抗光譜分析儀.....	45 ^v
圖 4-2 重量分析法與 FESEM 測量的鍍層厚度之比較圖.....	49 ^v
圖 4-4 添加 50ppm PEG 及改變 1,10-菲繞啉濃度之化學鍍銅層表面型態圖 (SEM-1000 倍).....	53 ^v
圖 4-5 添加 50ppm PEG 及改變 1,10-菲繞啉濃度之化學鍍銅層表面型態圖 (SEM-5000 倍).....	54 ^v
圖 4-6 添加 50ppm PEG 及改變 1,10-菲繞啉濃度之化學鍍銅層表面型態圖 (SEM-10000 倍).....	55 ^v
圖 4-8 檢測結晶結構、晶粒大小取樣圖.....	56 ^v

圖 4-9	不含任何添加劑之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖.....	58 ⁺
圖 4-10	含添加劑 50ppm PEG 之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖.....	58 ⁺
圖 4-11	含添加劑 50ppm PEG 及 1ppm1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖.....	58 ⁺
圖 4-12	含添加劑 50ppm PEG 及 5ppm1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖.....	59 ⁺
圖 4-13	含添加劑 50ppm PEG 及 10ppm1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖.....	59 ⁺
圖 4-14	含添加劑 50ppm PEG 及 30ppm1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖.....	59 ⁺
圖 4-15	含添加劑 50ppm PEG 及 50ppm1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖.....	60 ⁺
圖 4-16	含添加劑 50ppm PEG 及 75ppm1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖.....	60 ⁺
圖 4-17	析鍍液中不含任何添加劑之化學鍍銅層之表面成分圖.....	65 ⁺
圖 4-18	添加 50ppm PEG 之化學鍍銅層之表面成分圖.....	66 ⁺
圖 4-19	添加 50ppm PEG 及 1ppm1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之表面成分圖.....	66 ⁺
圖 4-20	添加 50ppm PEG 及 5ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之表面成分圖....	67 ⁺
圖 4-21	添加 50ppm PEG 及 10ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之表面成分圖..	67 ⁺
圖 4-22	添加 50ppm PEG 及 30ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之表面成分圖..	68 ⁺
圖 4-23	添加 50ppm PEG 及 50ppm1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之表面成分圖...68 ⁺	68 ⁺
圖 4-24	添加 50ppm PEG 及 75ppm1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之表面成分圖...69 ⁺	69 ⁺
圖 4-25	添加 50ppm PEG 及不等量的 1,10-菲繞啉的化學鍍之奈奎斯特圖.....	71 ⁺
圖 4-26	添加 50ppm PEG 及 1,10-菲繞啉對化學鍍銅層之波特圖.....	72 ⁺
圖 4-27	不含加任何添加劑之等效電路模擬圖.....	73 ⁺
圖 4-28	添加 50ppm PEG 之等效電路模擬圖.....	73 ⁺
圖 4-29	添加 50ppm PEG 及 1ppm1,10-菲繞啉之等效電路模擬圖.....	74 ⁺
圖 4-30	添加 50ppm PEG 及 5ppm1,10-菲繞啉之等效電路模擬圖.....	74 ⁺
圖 4-31	添加 50ppm PEG 及 10ppm1,10-菲繞啉之等效電路模擬圖.....	74 ⁺

圖 4-32	添加 50ppm PEG 及 30ppm1,10-菲繞啉之等效電路模擬圖.....	75 ^u
圖 4-33	添加 50ppm PEG 及 50ppm1,10-菲繞啉之等效電路模擬圖.....	75 ^u
圖 4-34	添加 50ppm PEG 及 75ppm1,10-菲繞啉之等效電路模擬圖.....	75 ^u

第一章 序論

1.1 前言^[1-2]

銅 (Copper)，其顏色呈紫紅色且具有光澤的金屬，其質柔軟易於加工，良好的延展性且耐酸鹼性佳，具較佳的抗電遷移能力，能有效減少電子遷移，其電阻率比鋁低可有效改善電阻-電容(RC)效應，增加元件的操作速度約 30%，熱傳導係數佳，能很迅速將導線因焦耳熱效應所產生的熱量帶走，因此能降低導線溫度；且具有較高的熔點 1083℃，可使元件的可靠度增加，使導線的密度提高，且導電性高可用來作為其他鍍層的底層或中間層來提高材料的導電性，也可用來做裝飾層。因此，銅金屬廣泛應用於電子產品、積體電路、印刷電路板、航太與核能工程等零組件的開發與研究方面，均具有發展潛力與實用價值。但以銅製成的導線線路愈薄愈細，使得基板表面與凹槽電流密度的分布不均，而且銅層本身無法形成自我保護的氧化層，使得銅膜在大氣環境下很容易被氧化和腐蝕，因此鍍膜與基材之間的結合力及附著性能就成為一大問題。

近年來，化學鍍銅慢慢取代化學鍍鎳，用來做為印刷電路板 (Printed Circuit Board, PCB) 之鍍通孔 (Pin Through Hole, PTH)⁽¹⁾。然而印刷電路板是指依電路設計將連接電路零件的金屬繪製成圖形或線路，再利用機械加工和表面處理後形成的基板 (Laminate)，藉由連通金屬導線，形成電子訊號網路連結及功能。

目前印刷電路板的應用非常廣泛，是現階段電腦主機板、通訊科技、介面卡等電子產品的必備組件。其設計與品質的優劣，對電子產品的性能有密切的影響；然而隨著近年來 3C 產業迅速發展，電子產品朝向輕薄短小、高性能、高速信號處理化、低介電常數、多層化、高耐熱、低熱膨脹化、低成本，而且必須符合環境要求等發展趨勢，積體電路元件的接點距離隨之縮小，信號傳送的速度則相對提高，接踵而來就是接線數量的增加、接點間距的縮短，這就需要高密度線路佈置，及微孔技術來達成上述之目標。當積體電路朝向深次微米或奈米級的線路設計，這使得負責連接 IC 元件內的金屬線路其線寬、線距，也被迫縮小到微

米以下，使得基板表面與凹槽的電流密度分佈更加地不均勻，因此如何有效的使金屬沉積並填充孔洞，對於基板與鍍層之間的附著性能及鍍層的品質造成很大的影響。

1.2 印刷電路板製程之演進^[3-9]

18 世紀時將電子零件及線路接裝在金屬底盤上是最早應用在商業上的印刷電路板，1830 年德國研發出環氧樹脂，1960 年後具耐熱性的”環氧樹脂基板”被大量使用，至今仍是印刷電路板製作的主要樹脂基材。

一般印刷電路板利用鍍通孔製程 (Pin Through Hole, PTH)，其製作方法是先進行蝕刻增加基材表面粗糙度，再使用氯化亞錫和氯化鈮的酸性液於通孔上進行表面活化/催化反應，然後進行化學鍍銅實驗，藉由鍍通孔來達成層與層之間訊號與電力的連接。1990 年後開發出非機械鑽孔式的盲孔 (Blind Hole)、埋孔 (Buried Hole)、雷射蝕刻、電漿蝕刻、增層法 (Blind-up) 等製程方法；增層法主要是利用感光性介電層材料當作印刷電路板中的介電層，以感光顯影的方式做出細微電路和微孔洞，是目前最普遍的製作方法。

印刷電路板依柔軟度可分為硬性電路板 (Rigid PCB) 及軟性電路板 (Flexible PCB) 及軟硬版 (Rigid Flexible PCB)；依電路板的外觀可分為單層板 (Single-Sided PCB)、雙層板 (Double-Sided PCB)、多層板 (Multi-layer PCB)；依材質可分為有機材質 (如玻璃纖維/環氧樹脂、PI、酚醛樹脂) 與無機材質 (如鋁、陶瓷)；依製作方法可分為減除法 (Subtractive) 和加乘法 (Additive)，減除法是將銅箔基板上不要的銅箔去除只留下所需的線路。加乘法是使銅長在特定區域的基板上。

1.3 銅箔基板^[10-11]

本實驗使用的銅箔基板 (Copper Clad Laminate, CCL) 為印刷電路板的一種組成材料，銅箔基板由高分子樹脂 (環氧樹脂、BT 樹脂、氰酸樹脂等)、基材 (玻璃纖維布、絕緣紙等) 和銅箔 (copper foil)，三者重疊加壓加熱壓覆而成。

不同的材料與材料組成有各種不同的應用，由美國電機工業協會 (NEMA, National Electrical Manufacturers Association) 根據不同的組成與材料性質可區分成不同的等級，如 FR-2、CEM-1、CEM-3、FR-4 等都是代表性材料。

FR-4 是目前銅箔基板產業最普遍使用的製作材料，具有優異的機械性、耐燃性、低吸濕性、低熱膨脹係數、高玻璃態轉化溫度 ($T_g: 130\sim 180^\circ\text{C}$)，大多應用在電腦零組件、通信、工業控制及航太應用上，如主機板、硬碟機等產品。本論文中使用到的是 FR-4 等級的銅箔基板，其主要原料為環氧樹脂、玻璃纖維布二者所組成，詳細描述如下：

1. 環氧樹脂 (Epoxy resin) 是由 2 個碳原子和 1 個氧原子形成的三環化合物，屬於熱固性的樹脂 (Thermosetting Plastic Resin)，耐熱性佳、絕緣性佳、耐化學性、低成本、與金屬接著性佳，與紙、玻纖布等基材有良好的親和性。
2. 玻璃纖維布由 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 為主要成分的玻璃纖維絲縱橫編織而製成，用來作為印刷電路板的絕緣部分的補強材料。

1.4 積體電路內金屬連線的演進^[12-17]

過去金屬化製程使用鋁金屬當作連接 IC 元件內的金屬連線，但隨著積體電路的製程技術進步，電子元件尺寸不斷縮小，金屬化製程趨向多層化，未來訊號的傳遞速度快慢取決於將不在電晶體的切換速度 (Switch speed)，而是決定於金屬導線的性能，這樣的發展導致鋁金屬的電阻變高，而造成電阻-電容延遲 (RC Delay)，也造成電流密度增加而產生嚴重的電遷移效應 (Electromigration)，進而影響到元件的運算及訊號傳輸的操作速度，如圖 1-1 為內連線尺寸對閘極切換速度與 RC 延遲的影響，由圖可知如果能有效降低內連線的電容與電阻，可使

內連線的傳輸速度提高；而閘極延遲 (Intrinsic Gate Delay) 會影響積體電路傳輸速度，若能縮小元件即可讓閘極延遲降低；此外較高的電流密度會使導線內的原子受到電場的影響，延著晶粒界面 (Grain Boundary) 移動，可能會導致嚴重的電遷移效應。

RC Delay 可以方程式(1-1)表示：

$$RC = 2\rho\varepsilon_0\varepsilon(4L^2/P^2 + L^2/T^2) \quad (1-1)$$

ρ ：導線電阻值

ε_0 ：真空介電常數

ε ：介電質之介電常數

L：金屬導線之長度

P：金屬導線之幅寬(Pitch)

T：金屬導線之厚度

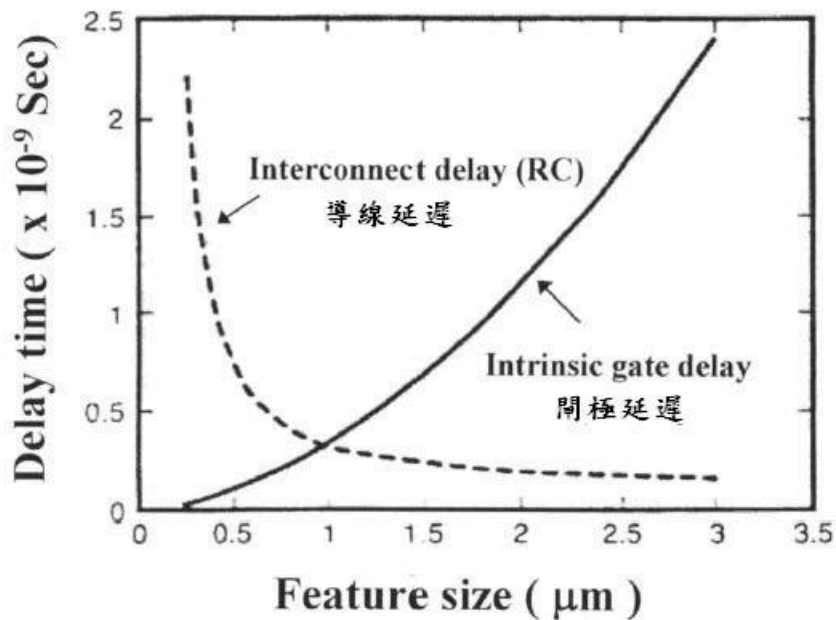


圖 1-1 訊號傳輸時間延遲與線寬之關係圖

為了解決 RC 延遲問題，目前的金屬化製程採用具較低電阻的材料作為金屬與金屬間的介電層或以銅導線取代傳統的鋁導線，表 1-1 是幾種金屬的性能比較，由表可知電阻率最低的是銀，但銀會因材質特性有內聚現象（Agglomeration），使銀導線會內聚成球狀而破壞導線，而金的價格太高，所以選擇電阻第二低的銅。

表1-1 不同金屬性質之比較

	Cu	Al	Au	Ag
電阻率($\mu\Omega\text{-cm}$)	1.67	2.66	2.35	1.59
熱傳導率(W/cm)	3.98	2.38	3.15	4.25
熔點($^{\circ}\text{C}$)	1083	660	1064	961
擴散係數 $D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	0.78	1.71	0.67	1.89
擴散活化能Q(eV)	2.19	1.48	1.96	2.01
抗腐蝕	差	佳	優	差
濺鍍法	可	可	可	可
電鍍	可	否	可	可
CVD	可	否	否	否

第二章 文獻回顧^[18-21]

金屬化製程是將半導體製程所製造出來的各種元件如電阻，電容或電晶體，依據線路設計的要求，將這些元件用金屬薄膜連線連接起來，形成具有各種功能的積體電路的製程。

現在銅製程技術的研究中，一般利用以下四種不同的方式來進行沉積金屬，主要可分為化學氣相沉積、物理氣相沉積、電鍍、及化學鍍等方法，如表 2-1 為各種沉積銅膜技術之比較表。

- (1) 化學氣相沉積 (Chemical Vapor Deposition, CVD)：將反應氣體通入反應室中，氣體朝基材擴散並吸附於基材表面，利用電漿使金屬活化發生化學反應，在表面發生化學反應使兩種不同的金屬材料經過化學反應的方式而產生出另一個新的化合物沉積在基板表面。CVD 的優點是鍍層厚度均勻，可鍍在形狀複雜或有孔洞的基材上，可鍍多元合金，但因處理溫度高，易造成基材尺寸變化及硬度降低，必須再進行淬火、回火處理，這對於需要精密處理的材料造成很大的影響。
- (2) 物理氣相沉積 (Physical Vapor Deposition, PVD)：在真空的條件下，利用物理方法使金屬氣化成原子、分子或離子，通過氣相過程沉積於基板表面。PVD 可分為真空蒸鍍 (Vacuum evaporation)、離子蒸鍍 (Ion plating)、濺鍍 (Sputtering)，其中最大的差異是濺鍍法與離子蒸鍍是利用電漿的特性進行鍍膜，而真空蒸鍍不需使用電漿。PVD 的優點是低污染，製程簡單，厚度均勻，膜層緻密，與基板的附着力強，可以等向性的成長於基材上，缺點是成長速度慢，電漿和鍍膜相互作用可能會影響析鍍速率，且無法填滿高深寬度比的金屬導線溝槽 (trench) 和導孔 (via)，易造成孔洞。
- (3) 電鍍法 (Electro-Plating)：利用電化學原理，在電鍍槽中供應電流使陽極 (Anode) 失去電子產生氧化反應，同時陰極 (Cathode) 獲得電子引起還原反應，由陰極析出金屬。具有製程容易控制、低成本、低污染、可大面積沉積、低電阻率，缺點是鍍層厚度不平均、結晶顆粒大。
- (4) 化學鍍 (Electroless Plating)：化學鍍析鍍是一種不需外加電能即可進行的化

學沉積，是目前半導體金屬化製程中最常見的技術之一。其原理是由還原劑提供電子，使溶液中的金屬離子獲得電子在被鍍物上造成金屬析出，然後引起還原反應使金屬沉積在基材上，化學鍍析鍍的優點是具有較低的製程溫度、低成本、可大面積沉積金屬鍍層、具有良好的覆蓋性、鍍層膜厚均勻、製程穩定、且填充能力佳，若配合使用適當的添加劑，就能有效的將金屬填充於孔洞中而不會產生缺陷或空隙。

表2-1 各種沉積薄膜技術之比較

	PVD	CVD	Electroless Plating	Electro Plating
電阻率($\mu\Omega\text{-cm}$)	1.75~2	>2	<2	<2
雜質	Ar	C,O	Seed Layer&Additive	-
沉積速度(nm min^{-1})	>100	~100	<100	~200
製程溫度($^{\circ}\text{C}$)	RT	~250	50~60	RT
階梯覆蓋	Fair	Good	Good	Good
填洞能力	Poor	Good	Good	Good

2.1. 添加劑的種類對電鍍的影響^[18-21]

電鍍時為了要改變鍍膜的結構和性能或需獲得有特定性質鍍膜之少量物質，常會加入一些添加劑。然而添加劑可依本身的性質，分為有機類和無機類。有機添加劑如芳香族化合物、及各種基本有機物的衍生物和聚合物等，現在所用的添加劑都屬此類。至於無機類的添加劑，主要是一些金屬鹽類或氧化物，例如：Zn、Cu、S 等。若根據添加劑的作用可分為下列幾種：

2.1.1. 平整劑(Leveler)

這類添加劑可讓鍍層表面變的較平整和光滑，且能使微觀的凹凸處變小。而大多數的平整劑都是含氮的雜環化合物，一般分為帶有四級胺的雜環化合物或帶三級胺的雜環化合物，因為本身帶有 N^+ ，所以受到電流分佈的影響，會優先吸附在高電流密度的區域，它可以抑制銅離子在陰極表面的還原速率，並填平陰極金屬表面上微觀的凹陷或刮痕。其作用原理乃是利用四級胺帶正電性及強烈拉引電子的能力，使其特別愛吸附在陰極表面局部微觀的凸起處，所以在通電時，此處局部凸起的幾何形狀會有較高的電流密度，因而給予平整劑有較好的吸附位置 (Absorption Sites)，讓鍍層變的較平整⁽²²⁾。

2.1.2. 光澤劑(Brightener，又稱加速劑 Accelerator)

此種添加劑主要作用為提高金屬鍍層表面的光澤，藉以改變晶體的成核速度與大小，而降低其表面的微觀粗糙度(Microscopic Roughness)，故具有使結晶顆粒變細及表面變的較平坦的功能。而這類的添加劑大部分都以有機硫醇(-SH)類化合物為主，且會在陰極附近出現去極化(Depolarization)或催化(Catalysis)的作用。其中含硫的錯合物會與銅離子形成一種錯合物，而可降低反應初期活化能的門檻⁽²⁾。

2.1.3. 抑制劑(Suppressor)

此種添加劑其主要功用，是能對鍍銅產生阻礙沉積效應。主要是為高分子聚醇類的化合物，它們會在陰極附近產生極化(Polarization)的作用，因而產生抑制銅離子的沉積效應，其作用原理是聚醇類因含有氧原子，會抓住一價銅及氯離子形成一種錯合物(Complexer)的分子膜，而此膜會吸附在高電流區，於擴散層中成為屏障(Barrier)增加其電阻，而抑制銅的沉積速度使其減緩。而抑制劑還有其另外一個功能就是具有細晶(Grain Refining)的效果，使電流會往低電流區移動，以填平凹陷的區域，發揮酸性鍍銅的填孔效果⁽²³⁾。

2.1.4. 氯離子

氯離子是常用的添加劑，它可減少內應力的發生及提高鍍層的整平能力。如在酸性的電鍍銅液中添加 Cl⁻，則開路電位(Open Circuit Potential,OCP)會往正電位的方向移動，這是因為 Cl⁻會容易與銅離子形成配位的鍵結，而破壞原本在銅離子周圍的六個水合配位，使得 Cl⁻因此可以作為電極和銅離子之間的電子橋，而有利於電子從電極導向銅離子，使得成核速度變慢，如此則有利於晶核的生長，並且可以得到較細的晶粒及可消除鍍膜的內應力。在酸性鍍銅鍍液中，需加入少量的 Cl⁻(10~80mg/L)才可獲得較有光澤及平滑的鍍膜。在組合的添加劑中，Cl⁻具有平滑的作用；但是如果含量過低的話，則鍍層的光澤性及平滑性會變差，且易產生樹枝狀條紋，但含過高的 Cl⁻則會降低光澤度，且低電流區會變的較無光澤，而造成光澤劑消耗的量增大。

此外，Cl⁻常用來搭配聚乙二醇(Polyethylene Glycol,PEG)因可表現出抑制劑的極化現象。而當 Cl⁻添加至鍍液中，Cl⁻可以取代配位在銅離子上的水分子，而將原本的外球式(Outer Sphere)的電子傳遞還原模式變成內球式(Inner Sphere)的電子傳遞模式，其中 Cl⁻扮演銅離子之間的電子橋(Electron Bridge)的角色，進而使還原反應速率變快。在之前的論文有提及到，添加 Cl⁻會加快銅沉積速率是因為

在電極表面形成吸附的氯化亞銅分子有關，一旦此電極表面吸附的氯化亞銅長成晶體，則又會對銅離子的還原造成不利，所以添加過量的 Cl⁻則會有其反效果。

上述的這些添加劑是較常被使用的，而其他添加劑其敘述分別如下：

潤濕劑：其作用是為降低氣體與鍍液之間的表面張力，使電極表面上的氫氣更快的析出，避免針孔的發生。若鍍液中無加入潤濕劑，會使陰極氫氣析出困難，造成氫氣析出與金屬沉積會同時進行，讓鍍層氫的含量變高，使得鍍層易變脆。

改善劑：這類的添加劑是為改善鍍層的結構，及改變晶格的類型和取向或調整鍍層的應力、硬度與韌性。

輔助劑：要與其它添加劑一起使用以增加其它添加劑的作用，或者只有與其它添加劑聯合使用才能起作用的添加劑。

2.2 化學鍍銅之理論^[27-36]

化學鍍 (Chemical plating) 又稱作無電鍍 (Electroless plating) 或自身催化鍍 (Auto-catalytic plating)，起源於 1946 年由 A. Brenner 和 G. Riddell 首次使用次亞磷酸鈉還原鎳離子鍍鎳成功後，化學鍍法便成為一種新的製備金屬合金薄膜技術。1947 年 Narcus 以酒石酸鹽做為化學鍍銅液的還原劑並發表之。1957 年 Cahill 發明以甲醛為還原劑的鹼性化學鍍銅鍍液，是目前商業用途上最常使用的化學鍍銅鍍液的還原劑。1964 年 Zeblicki 將 EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid) 作為螯合劑的化學銅鍍液獲得專利，其鍍液沿用至今。經過數十年的研發後，已有無數的專利及論文探討關於在化學鍍鍍液中加入不同的添加劑 (Additives) 以改善鍍液及鍍層的穩定性及品質。

所謂化學鍍法，基本上就是一種自身催化還原反應。利用鍍液中還原釋出的電荷，將金屬離子還原沉積在具催化性之基底表面，或活化過的非觸媒的基底表面上，而析出之金屬 (Ni、Cu、Co、Pt、Pd、Au 等) 本身具有自催化的能力，可加速化學鍍析鍍速率，讓更多金屬離子繼續還原，如圖 2-1 所示。但是並非所有的金屬離子均可進行化學鍍反應。首先它必須具有高的還原電位，再就是其電子組態需有內層軌域空缺，如此才可在界面處得到電子以填滿軌域空缺，形成金屬鍵結。過渡元素如 Fe、Co、Ni 均有 d 軌域的空缺，雖有 Ag、Au 沒有 d 軌域的空缺，但只要很低的能量，即可激發 d 軌域電子到 s 軌域而造成 d 軌域空缺，所以仍可行自催化反應。

化學鍍銅可視為在同一電極上有兩個反應同時進行，甲醛失去電子氧化成甲酸，另一則為銅錯離子獲得電子還原為金屬。銅化學鍍實驗進行前，通常會先對基板作前處理，前處理的目的在清潔與使表面具有活性，PdCl₂/HCl 為最常見的活化劑。

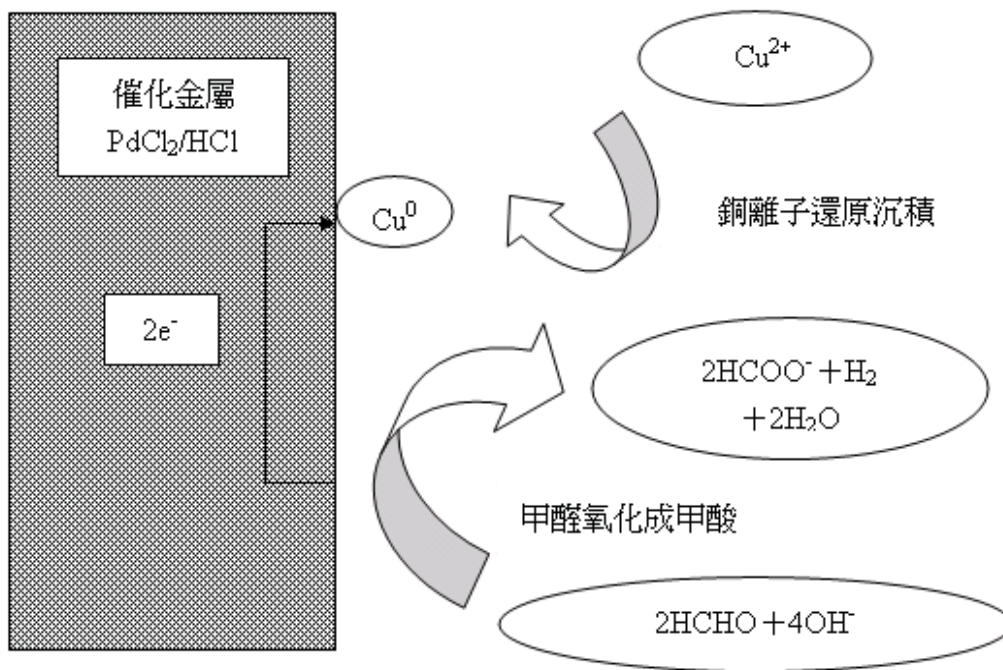


圖 2-1 化學鍍銅沉積於活化金屬表面之氧化還原反應

兩個反應在同一個電極上同時並持續發生反應時會達到一穩定態 (steady state)，此時電極上呈現一穩定電位，成為穩定混成電位 (steady state mixed potential)，或稱混成電位，可由還原劑氧化過程的極化曲線，與銅離子還原的極化曲線交叉求得。如圖 2-2。

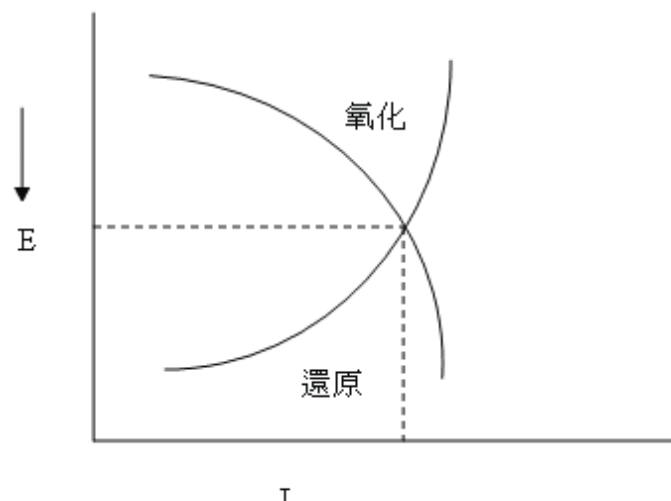


圖 2-2 混成電位求得方法

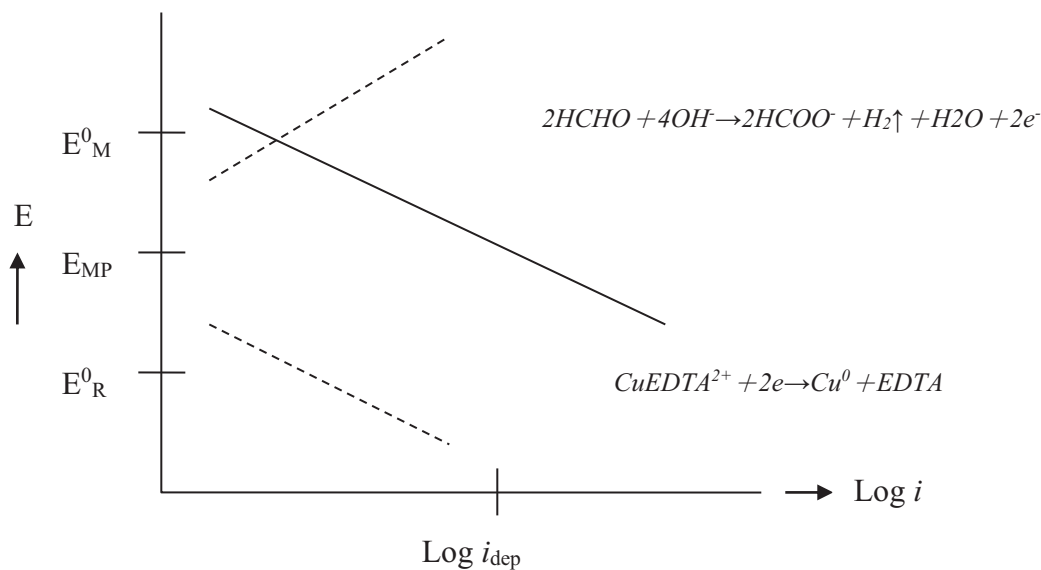


圖 2-3 甲醛為還原劑之化學鍍銅反應極化曲線示意圖

圖 2-3 是以甲醛為還原劑之化學鍍銅反應極化曲線，稱 Evan't Diagram。極化曲線交叉點的縱座標代表混成電位，而橫座標代表化學鍍銅的析鍍電流，即為析鍍速率。由圖可知在混成電位時，甲醛氧化速率與銅錯離子還原速率大小相同，而混成電位介於甲醛氧化平衡電位及銅錯離子還原平衡電位之間，因此銅析鍍反應發生的必要條件為甲醛氧化平衡電位應該要比銅錯離子還原電位更負值（more negative）才能進行。當混成電位越負值，銅的析鍍速率越快，但鍍液會較不穩定。反之當混成電位越正值，銅的析鍍速率越慢，甚至會使析鍍反應無法進行。

平衡電位、混成電位及析鍍速率的大小，會受鍍液攪拌、濃度、溫度和 pH 值等因素影響。一般而言，甲醛及銅錯離子濃度越高，析鍍速率則會越快，依據動力學原理，溫度對析鍍速率的影響可由阿倫尼亞士方程式（Arrhenius Equation），即式（2-1）求得：

$$k \text{ (反應速率常數)} = A e^{-E_a/RT} \quad (2-1)$$

A：頻率因子

E_a ：反應活化能

R：氣體常數

T：溫度

由能士特方程式 (Nernst Equation) 可計算出甲醛氧化平衡電位及銅錯離子還原平衡電位，可發現pH值的設定非常重要。例如，甲醛在酸性時，其氧化成甲酸之平衡電位，相對於飽和甘汞電極約為-0.186V，在鹼性時，其平衡電位參考飽和甘汞電極時約為-0.90V，甲醛在鹼性溶液中自身氧化能力大大增加，因此即使銅錯離子有螯合劑與其形成錯離子，化學鍍析鍍液仍必需維持在高鹼性，使甲醛有足夠的還原能力來還原成銅原子。

2.2.1 化學鍍銅之反應式

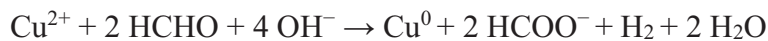
(1) 氧化反應 (Cathodic)：



(2) 還原反應 (Anodic)：

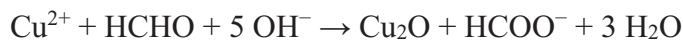


(3) 總反應：



化學鍍液非常不安定，實驗中產生的副反應很容易造成鍍液中有微細離子析出，使鍍液不穩定，影響鍍層的品質，可能發生的副反應如下：

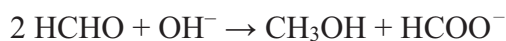
a. 銅離子過多時，造成 Cu_2O 沉澱：



b. 氧化亞銅還原成銅：



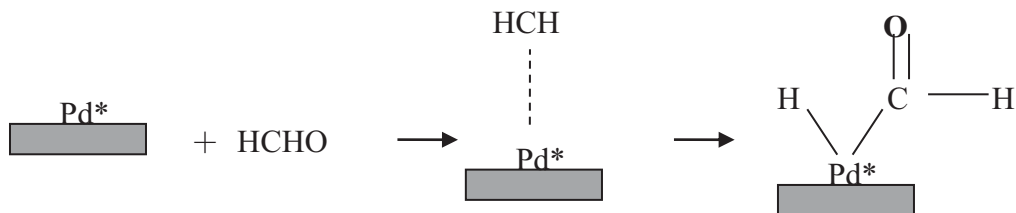
c. 過量的甲醛或pH值過高，產生Cannizzaro Reaction：



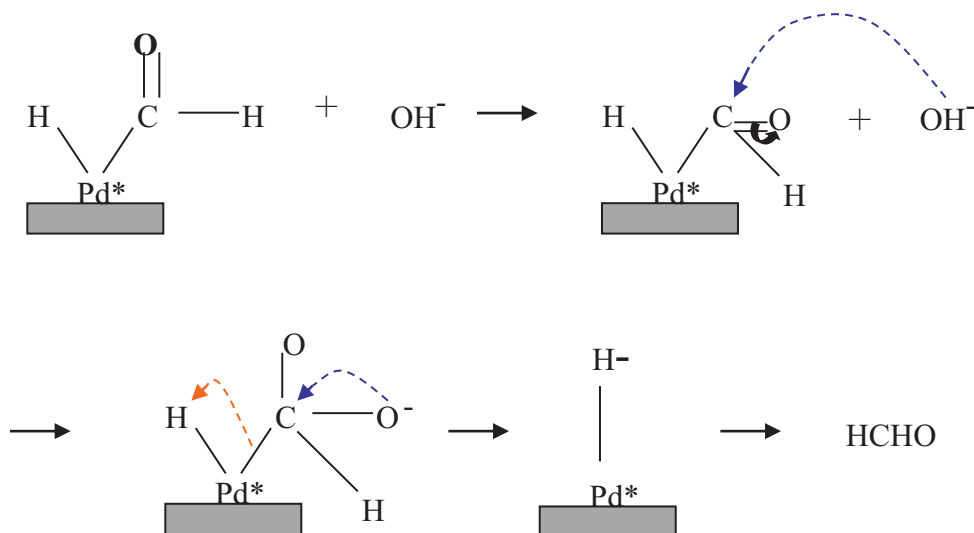
2.2.2 化學鍍銅之反應機制

將活化過的基板，浸入化學鍍液中，鍍液中的銅離子會在被活化的位置還原析出並成核成長，經過一段時間的析鍍，粒子互相堆疊連結，最後形成薄膜覆蓋在基板上，詳細反應機制的步驟如下：

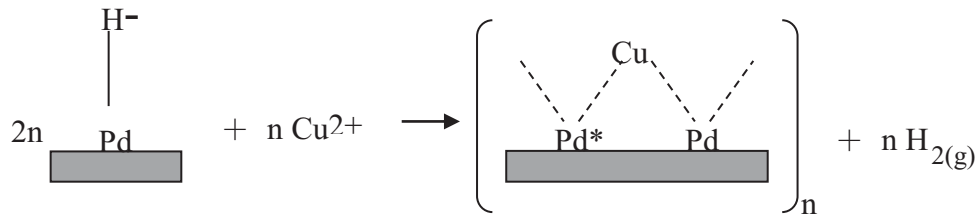
- (1) Pd 在 $4d^{10}$ 電子軌域中的其中兩個電子，容易被激發至最外層的 $5s$ 軌域，而使之催化活性的 Pd^* 吸引甲醛附著。



- (2) NaOH 所提供的氫氧基 (OH^-) 行親核加成反應 (Nucleophilic Addition Reaction) 接到甲醛的碳上，使鍍面上生成活性極強的氫陰離子 (Hydride, H^-)。



- (3) 銅離子錯化物 $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2+}$ 擴散到被鍍物的表面，銅離子得到電子，還原成銅原子。



- (4) 生成的金屬銅又可作為反應之催化劑，行自身催化反應，使反應持續進行。

2.2.3 化學鍍銅析鍍液之組成及其作用^[37-41]

化學鍍液主要使用硫酸銅鹼性鍍液，其成份簡單、鍍液穩定、不需外加電流。鍍液的組成會直接的影響到化學鍍銅層成膜的品質、鍍液的穩定性等，因此必須藉由改變還原劑和銅鹽的濃度、鍍液溫度以及pH值等可控參數，選擇最佳的條件。化學鍍銅析鍍液非常不安定，副反應有可能會使鍍液失去應有的功能或使鍍液不穩定，工業上將還原劑和其他錯合劑、金屬鹽、光澤劑、安定劑等成份分開，使用時再混合，才不致失去鍍浴功能而有所浪費，且利於儲存，其主要成分為：

- (1) 銅鹽 (copper salt)：硫酸銅、硝酸銅、氯化銅，主要為提供銅離子的來源。
- (2) 還原劑 (reducing agent)：常用之還原劑包括：甲醛 (福馬林)、次磷酸鹽、乙醛酸、聯胺、硼氫化鈉、二甲基胺硼烷，還原劑扮演自發反應中最重要的作用，其自身被氧化，而可提供電子給予溶液中之金屬離子做為還原之用。但還原劑過量則會造成抑制效應，鍍液自發分解，並降低鍍液穩定性。甲醛還原作用也與鍍液的pH值有關，pH值越高還原銅能力越強，析鍍速率也越快。
- (3) 螯合劑 (complexing agent)：EDTA、酒石酸鈉、三乙醇胺、羥乙酸、烷醇胺，主要使銅離子形成錯離子以防止分解作用，螯合劑對於析鍍速率及

鍍膜品質的影響很大，若螯合劑濃度比銅離子濃度高太多，會使析鍍速率減緩。

- (4) 緩衝溶液：通常使用弱酸或弱鹼及其鹽類所形成的溶液，如硼酸，因為硼酸鹽的第三質子解離常數為12.8，可使pH值不會有太大改變。
- (5) 穩定劑 (stabilizer)：因為鍍液中的甲醛易揮發，加入含S、Se、SCN、N、SN的化合物、酸鹽、五氧化釩、甲基乙炔醇或氧氣作為穩定劑，主要可減低鍍液的自發分解，延長鍍壽命。
- (6) pH值調整劑 (pH adjustor)：常使用氫氧化鈉來調整鍍液的pH，pH值對光澤性影響很大，pH值14以上溶液安定性變差，低於9.5則析鍍速率變慢，以12~13為最佳。

2.3 交流阻抗儀分析原理^[42]

交流阻抗光譜 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 是利用頻率應答分析儀 (Frequency Response Analyzer, FRA) 產生訊號波形測試系統並且分析經由測試系統所應答的訊號。頻率應答分析儀是一個階段頻率阻抗測量計 (Frequency Impedance Meter)，同時也是一個數位式的相互關係分析儀 (Digital Correlation Analyzer)，所以可以同時測量兩個訊號頻道。因此 FRA 經由系統的應答與兩個參考訊號的比較可以決定出系統的阻抗，這兩個參考訊號一個是同相 (in phase) 的正弦波的擾動，另一個是異相 (out of phase) 轉移 90° 的擾動。FRA 的運作情形如圖 2-4 所示。

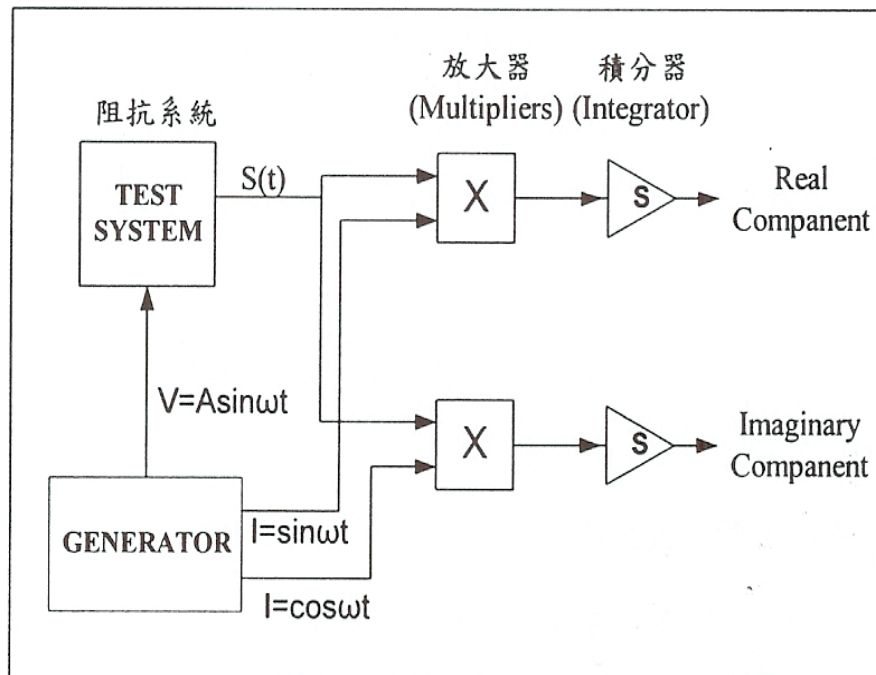


圖 2-4 FRA 的運作簡圖

實驗對系統只有短暫的微小極化，故不至於改變其表面狀態。所以交流阻抗光譜為非破壞性測試，有別於破壞性的直流電測試。在本實驗的測試中，交流阻抗光譜對系統欲測物提供一個偵測訊號，即施加一個小振幅的正弦 $\Delta V(t)$ 重疊於原先的電位 V_0 (或者施加正弦電流 $\Delta I(t)$ 重疊於原先的電流 i_0)，也就是電壓的正弦波訊號，再經儀器接收電流訊號。

系統所用的偵測電壓如式(2-2)，經儀器接受系統的應答電流如式(2-3)所示：

$$E = |V_0| \sin(\omega t) \quad (2-2)$$

$$I = |I_0| \sin(\omega t - \theta) \quad (2-3)$$

θ ：為偏轉的相角

由偵測電壓與應答電流可以將阻抗(Impedance)定義為如式(2-4)所示：

$$Z(j\omega) = \frac{E}{I} = |Z| e^{j\theta} = R_e(Z) + jI_m(Z), j = \sqrt{-1} \quad (2-4)$$

ω ：角速度， $\omega = 2\pi f$

f：頻率

因為阻抗 Z 是一個複數，所以阻抗 Z 可以被表示為極座標或直角座標如下式：

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (2-5)$$

其中 Z' 為實阻抗、 Z'' 為虛阻抗，在極座標中， Z 被表示為：

$$Z(\omega) = |Z| \exp(\theta) \quad (2-6)$$

經 Euler 關係 $\exp(\theta) = \cos\theta + j\sin\theta$ ，將函數 $Z(\omega)$ 轉換成如式(2-7)所示：

$$Z(\omega) = |Z| [\cos(\theta) + j \sin(\theta)] \quad (2-7)$$

即 $Z(\omega) = Z' + jZ''$ 的形式。可將表示為直角座標的複數平面圖，如圖 2-5，可看出實阻抗與虛阻抗分別呈現和總阻抗及相角(phase angle)的關係如式(2-8)、(2-9)：

$$\text{實阻抗} \quad R_e[Z] = Z' = |Z| \cos \theta = R \quad (2-8)$$

$$\text{虛阻抗} \quad I_m[Z] = Z'' = |Z| \sin \theta \quad (2-9)$$

另外也可以將實阻抗 Z' 與虛阻抗 Z'' 表示成相角 θ 與總阻抗 ($|Z|$) 的函數，如式(2-10)、(2-11)：

相位差
$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{I_m(Z)}{R_e(Z)} \right) \quad (2-10)$$

阻抗絕對值
$$|Z| = \sqrt{[R_e(Z)]^2 + [I_m(Z)]^2} \quad (2-11)$$

交流阻抗光譜圖所測得的化學鍍銅反應現象可以用 Z' 、 Z'' 、 θ 、 $|Z|$ 等四個數據繪成交流阻抗光譜的解析圖（一般分為 Nyquist plot 及 Bode plot）用以表示系統的反應過程。為了要了解銅反應機構，必須求得電阻、電容等參數隨時間的變化，並利用等效電路圖（Equivalent Circuit）來模擬反應情形。

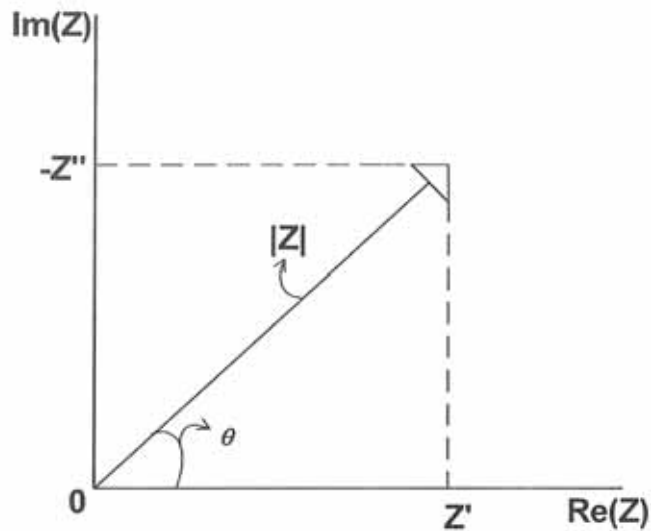


圖 2-5 阻抗以直角和極座標繪成平面向量圖

2.3.1 常見等效電路元件之電化學物理性質^[43-45]

電子在導體中移動，會受到的阻力統稱為阻抗（Impedance），一般分為電阻（Resistance）與電抗（Reactance），其中電阻僅與導體本身之性質有關，故不論外加能量多少，被導體抵消掉之電阻值均為定值，而電抗則與原輸入之能量有關，也就是電子本身之流動，會伴隨電場與磁場之變化，而系統會傾向於抵抗電場與磁場之變化，故外加能量越強，所受之電抗越強，具有此特性之電子元件稱為電容（Capacitance）及電感（Inductance）。以下為典型的等效電路圖形於電解反應系統下之物理意義：

(1) 溶液電阻（uncompensated resistance： R_s 或 R_Ω ）

溶液電阻是介於工作電極（Working electrode）與輔助電極（Auxiliary Electrode）間的阻抗，溶液電阻跟電解液中的離子種類、濃度、溫度及電極表面的幾何形有關。假設電極提供均勻的電流，則溶液電阻可表示為

$$R = \rho \frac{L}{A} = \left(\frac{1}{k} \right) \frac{L}{A} \quad (2-12)$$

k：導電係數

L：工作電極與輔助電極的距離

A：電極表面面積

(2) 電荷轉移電阻（charge transfer resistance： R_{ct} ）

電荷轉移電阻（ R_{ct} ）為電極與電解液介面進行電解氧化還原反應的難易程度，即金屬由元素不帶電情況轉變成帶電荷的離子態阻抗，此一阻抗亦為電極之極化電阻， R_{ct} 值越小表示電解反應速率越快，主要受反應形式、溫度、濃度、導電率與電位的影響。可簡單表示為



電荷轉移電阻可藉具有有效表面積（A）的介面處之電荷轉移電流導

出，表示如下：

$$I = AnFk[a_0 \exp(-\alpha\kappa\phi) - a_R \exp(\beta\phi)] \quad (2-14)$$

F：法拉第常數

k：電荷轉移速率常數

$$\phi = \frac{nF\eta}{RT}, \quad \eta：過電位$$

a_0 、 a_R ：電解液與電極中的活性係數

(3) 電雙層電容 (double layer capacitance: C_{dl})

電雙層電容代表電荷累積在金屬/溶液界面的能力，此電雙層電容存在於電極與電解液介面之間，會受到溫度、離子濃度、種類、電極粗糙度等因素影響。電雙層理論由 Helmholtz 提出，如圖 2-6 (a)，之後 Gouy 與 Chapman 又提出擴散型電雙層結構，如圖 2-6 (b)，其電位降為較緩和，後來 Stern 所提出的電雙層則為以上 2 種之綜合，如圖 2-6 (c)。電雙層電容並非理想電容，因為電雙層電容之電容量為電位差的函數值，且電雙層電容會隨溶液中離子種類和濃度而變，並會由介面電化學反應而自行放電。因此電雙層電容均考慮為一組並聯的電容與電阻元件來模擬，此並聯電阻即為表面的電荷轉移電阻。

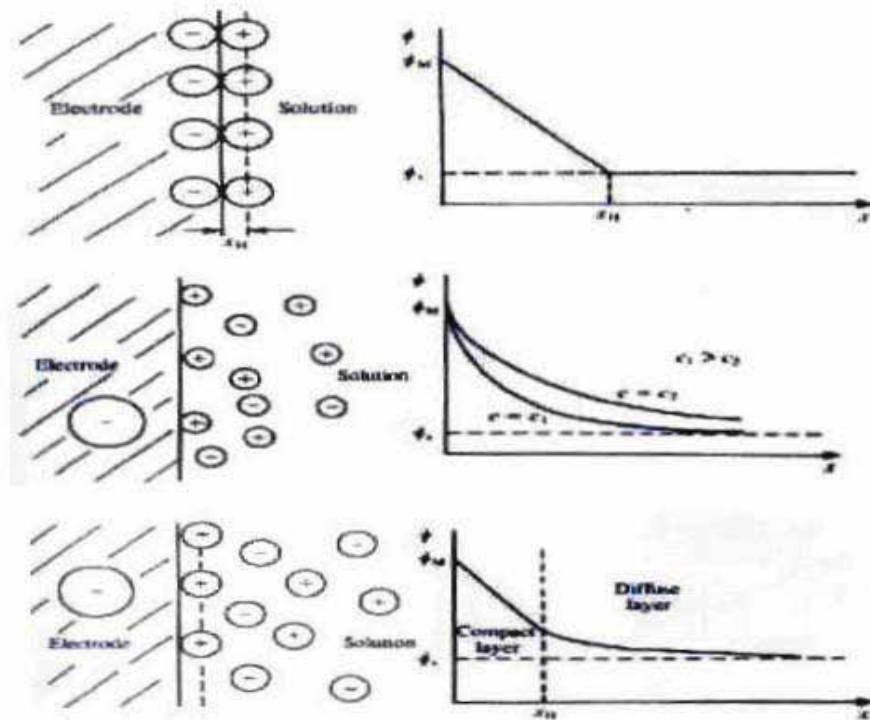


圖 2-6 三種電雙層電容模型 (a) Helmholtz 模型 (b) Gouy 與 Chapman 模型 (c) Stern 模型與其電位比較圖

(4) 擴散阻抗 (warburg impedance, Z_w)

當電化學反應嚴重受到反應物靠近或生成物遠離電極表面之擴散速率影響時，此時單純的 RCL 等效電路已不足以完整描述其電化學行為，因此會在等效電路中加入擴散阻抗原件與電荷轉移阻抗串聯。溶液中物質於電極表面擴散通過一擴散層，此情形有如電極表面覆蓋反應物、吸附溶液中物質，當擴散效應完全支配電化學反應機構時，稱 warburg 擴散阻抗 (warburg impedance, Z_w)，其明顯特徵為在 Nyquist plot 上有一 45° 的擴散尾巴，可表示成：

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1-j) \quad (2-15)$$

ω ：角頻率

σ ：warburg 係數 (單位： $\text{ohm}\cdot\text{sec}^{1/2}$)

若 $\sigma=0$ 時，無 warburg 效應

若 $\sigma > R_{ct}$ 時，表示物質的擴散速度遠低於電極表面的電荷轉移反應速率。

2.3.2 交流阻抗光譜的基本解析圖

實驗所收集到的電流訊號，由交流阻抗光譜的基本解析圖分析系統反應機構情形，可直接由圖上讀出總阻抗 $|Z|$ 、相角 θ 及時間常數 (time constant) 等數據。一般基本解析圖分為二種，分別是奈奎斯特圖 (Nyquist plot) 及波特圖 (Bode magnitude plot)，依這二種圖形可判讀無電鍍銅的反應機構。

(1) 奈奎斯特圖 (Nyquist plot)：

奈奎斯特圖是利用虛阻抗 Z'' 對實阻抗 Z' 作圖所得的圖形，在電化學系統中等效電路除了有電荷轉移電阻 (R_{ct})、電雙層電容 (C_{dl})、溶液電阻 (R_s) 的電子元件圖譜特性之外，當金屬表面持續發生電解時，電解反應抑制劑覆蓋於金屬表面或金屬表面形成緻密的氧化層，因此必須考慮金屬表面發生電荷轉移之擴散阻抗效應，若以交流阻抗法測得擴散阻抗 (Z_w)，如圖 2-7，則利用等效電路模擬分析時，可由此圖去推敲出適當的等效電路圖，如圖 2-8，再從模擬出的等效電路中讀出阻抗參數。通常等效電路中 RC 並聯電路之電阻與電容乘積即產生一個時間常數，有幾個 RC 並聯即表示有幾個時間常數。

在圖 2-9 中的弧形半圓，顯示電雙層電容與電荷轉移電阻的並聯，高頻區與橫軸交點即為溶液電阻 (R_s)，低頻區與橫軸交點即是系統電阻 ($R_s + R_{ct}$)。扣除 R_s 即為電荷轉移電阻 (R_{ct})。其半圓代表電雙層電容 (C_{dl}) 與電荷轉移電阻 (R_{ct}) 的並聯，表示電極表面有一個化學反應決定步驟及一個時間常數，可由 Nyquist plot 求出電雙層電容值 (C_{dl})，其虛阻抗與電雙層電容值的關係式如下：

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{n \max} R_{ct}} \quad (2-16)$$

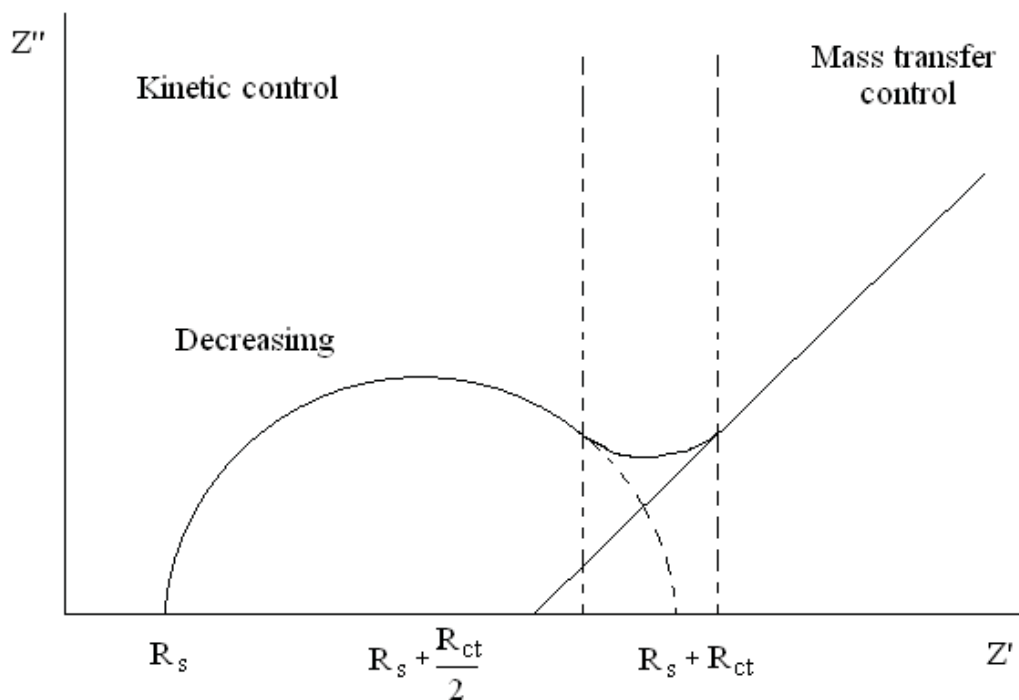


圖 2-7 擴散阻抗效應之奈奎斯特圖

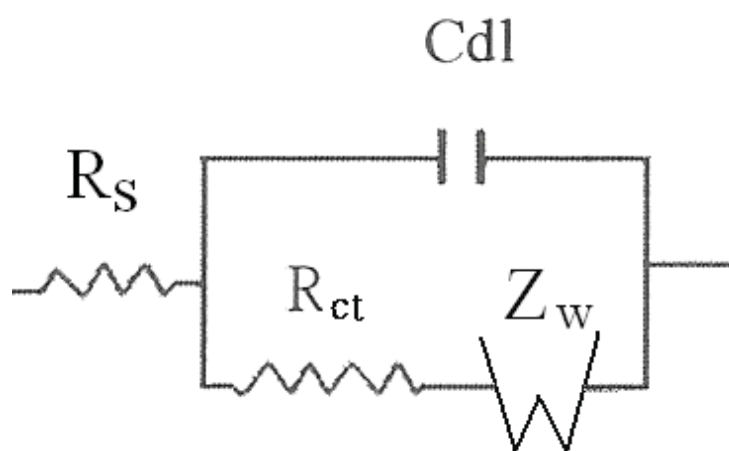


圖 2-8 電化學反應等效電子電路圖

而在圖 2-10 中，出現兩個半圓，第二個半圓可視為另一個反應決定步驟，即為另一個時間常數。然而真實情況圖形未必是呈現半圓，這時就需以等效電路模擬個別的參數，無法直接從圖形上判讀。

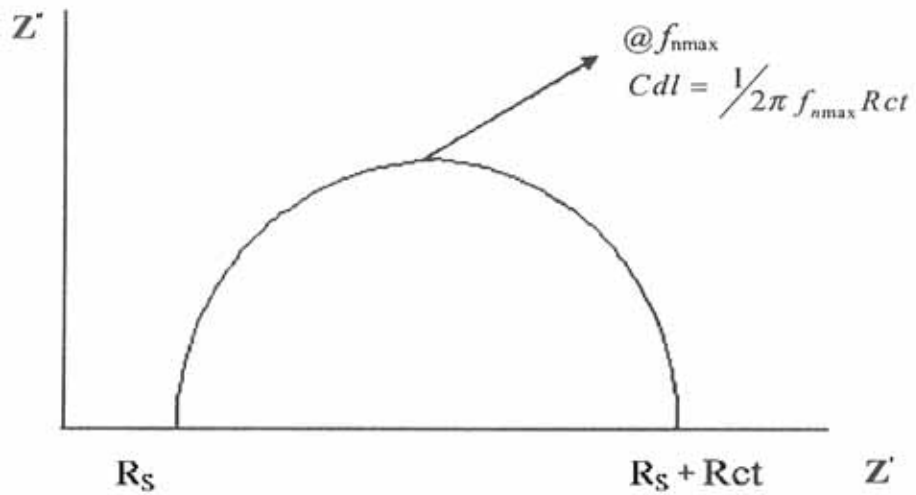


圖 2-9 一個反應步驟之奈奎斯特圖

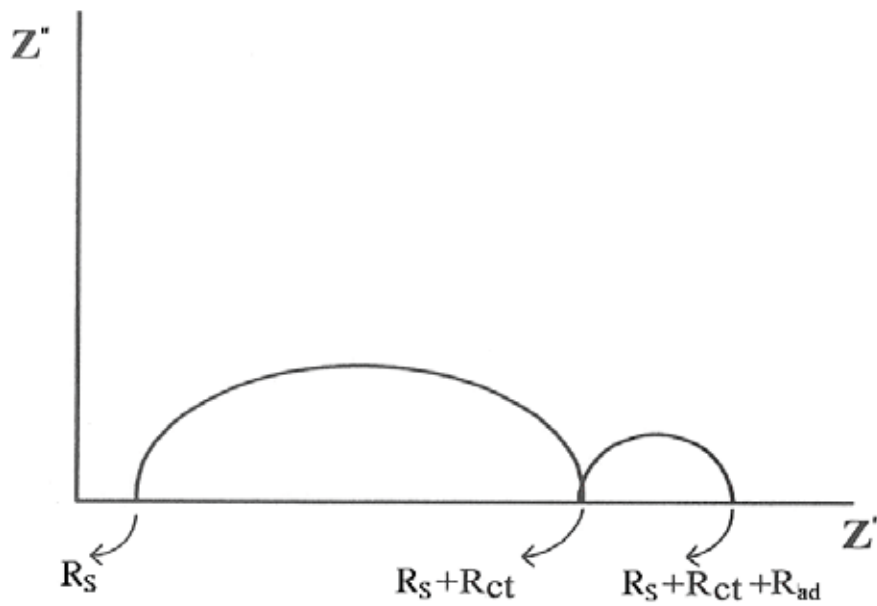


圖 2-10 二個反應步驟之奈奎斯特圖

(2) 波特圖 (Bode plot):

波特圖是利用 $|Z|$ 與 f 分別取對數所做的圖形，針對一個時間常數，電解液在界面發生價電子轉換的情形，如圖 2-11 所示。高頻部分水平區域延伸至縱軸交點即是溶液電阻 (R_s)，低頻部分水平區域延伸至縱軸交點為系統

電阻 ($R_s + R_{ct}$)，扣除溶液電阻 (R_s) 即可求得電荷轉移電阻 (R_{ct})，中頻區延伸至縱軸的交點可求得 $|Z|$ 。

$|Z|$ 與 C_{dl} 成倒數，故由此也可求得電雙層電容值：

$$(C_{dl}) = \frac{1}{|Z|} \quad (2-17)$$

而在圖 2-12 中，顯示電解液已在界面發生價電子轉換的情形。

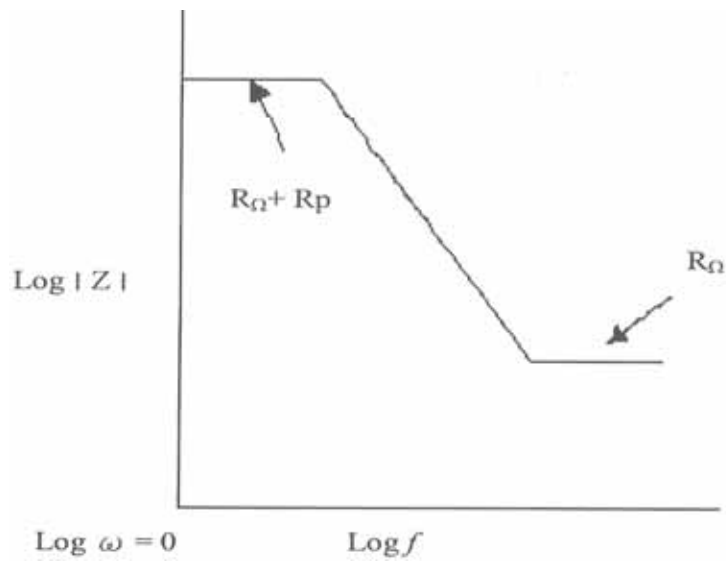


圖 2-11 一個反應步驟之波特圖

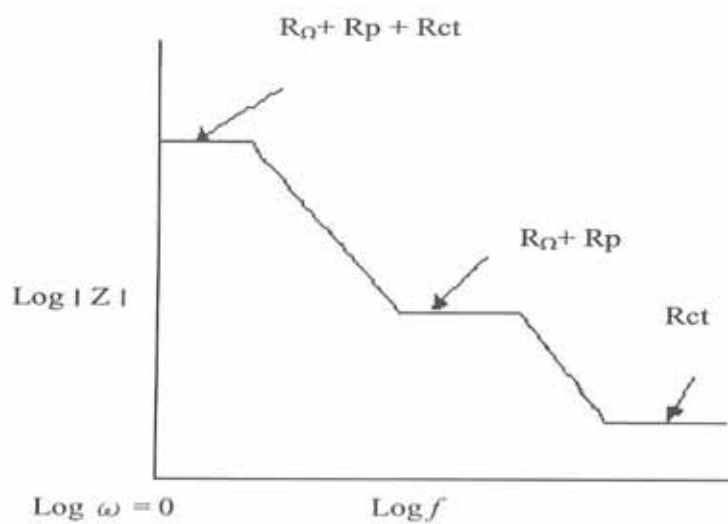


圖 2-12 二個反應步驟之波特圖

2.4 研究動機^[46-48]

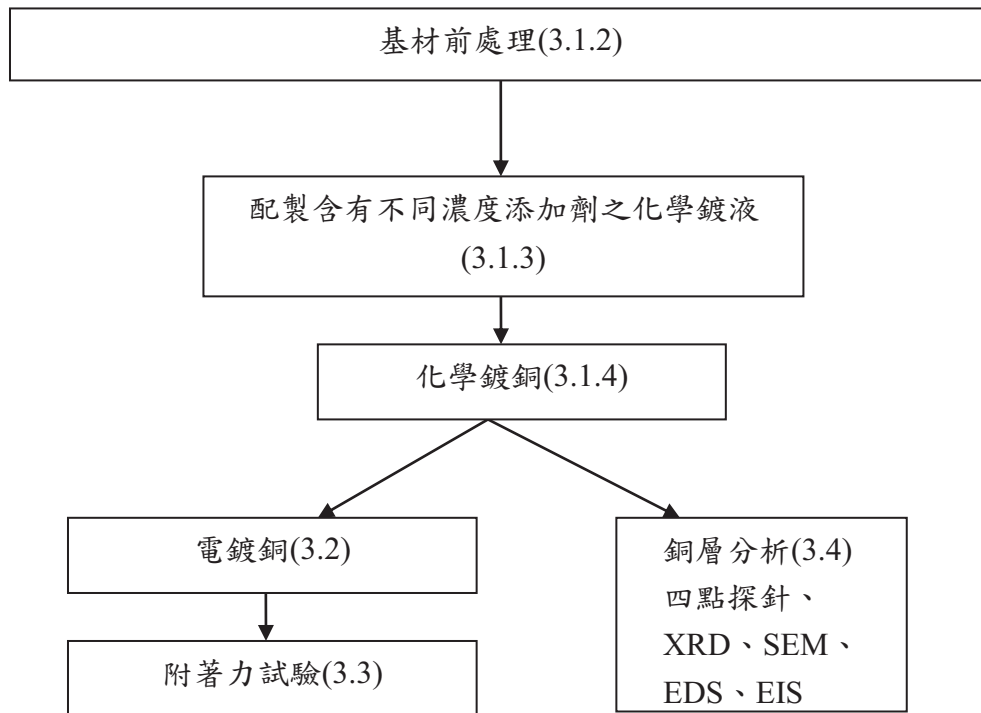
近年來印刷電路板及積體電路的發展，化學析鍍銅漸漸發展出更多商業化的鍍液配方。

2006年陳虹姩^[46]將碘化鉀運用於化學析鍍中，期望改善原本不平整的鍍層表面，並利用空氣攪拌與超音波震盪兩種不同的攪拌方式來探討其對於鍍層的影響，研究指出加入碘化鉀後的銅鍍層表面較為平整，接著使用交流阻抗光譜來測試，觀察出其電荷轉移阻抗值與電容值都有明顯的增加。因此本研究將聚乙烯醇及碘化鉀兩種添加劑同時加入鍍液中並以空氣攪拌來探討化學鍍銅層的表面型態，期望提高其導電性、降低其電阻值，並使用SEM、X-ray、同軸傳送測試儀以及四點探針來觀察其表面結構、型態、電磁波遮蔽效果、電阻率等。

2009年陳毓佑^[47]探討添加劑1,10-Phenanthroline對電鍍銅的影響，由X光粉末繞射儀得知濃度為50ppm時，晶粒大小為24.25nm，由於銅離子沉積速率會變慢，造成晶核的成長速度也相對變慢，所形成的晶粒會較小且堆疊較緻密，會使得鍍層變得較平整。

2009年陳瑜芳^[48]針對FR-4規格的基板，以化學鍍與濺鍍兩種方法沉積銅，於化學鍍鍍液中加入添加劑聚乙二醇以及硫代硫酸鈉，由掃描式電子顯微鏡觀察到添加50ppm聚乙二醇以及5ppm硫代硫酸鈉表面較為平整，膜厚增加且析鍍速度增快，再以四點探針測得電阻率較低，由X光粉末繞射儀得知結晶顆粒小，由能量散射光譜儀測出銅元素的含量增加，最後以正向拉力試驗進行附著力測試化學鍍鍍層的附著力達到5.09MPa。

本研究為探討在化學鍍鍍浴中添加聚乙二醇和1,10-Phenanthroline後的電化學阻抗光譜，求出銅電極在化學鍍銅鍍液中之電雙層電容與阻抗，再以SEM、EDS、XRD、四點探針等儀器設備分析其表面形態、截面型態、結晶結構、電阻率，研究流程如下圖：



第三章 實驗方法及儀器分析原理

3.1 化學銅析鍍

3.1.1 化學銅析鍍之化學藥品

1. Shipley-233 (Ethanolamine)

化學式： C_2H_7NO

廠商：台灣希普勵股份有限公司 SHIPLEY TAIWAN CO., LTD.

2. Shipley-44(Hydrochloric Acid Solution)

化學式： HCl 、 $HS-NO$

廠商：台灣希普勵股份有限公司 SHIPLEY TAIWAN CO., LTD.

3. Shipley-19E (Fluoboric Acid)

化學式： HF_4

廠商：台灣希普勵股份有限公司 SHIPLEY TAIWAN CO., LTD.

4. PED-104

化學式： $NaHSO_3$

廠商：台灣上村股份有限公司

5. 硫酸銅·五水化合物 (Copper Sulfate Pentahydrate)

化學式： $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

分子量：249.69

廠商：聯工化學廠股份有限公司

6. 乙二胺四醋酸二鈉 (EDTA)

化學式： $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$

廠商：潤捷科技股份有限公司

7. 硼酸 (Boric Acid)

化學式： H_3BO_3

分子量：61.83

廠商：潤捷科技股份有限公司

8. 聚甲醛 (Paraformaldehyde)

化學式： $(\text{HCHO})_n$

分子量：30.03

廠商：關東化學株式會社

9. 氫氧化鈉 (Sodium Hydroxide)

化學式： NaOH

分子量：40.00

廠商：潤捷科技股份有限公司

10. 聚乙二醇 Polyethylene Glycol (PEG)

聚合度：1000

化學式： $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH}$

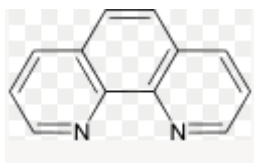
廠商：潤捷科技股份有限公司

11. 1,10-菲繞啉(1,10-Phenanthroline 1-hydrate)

化學式： $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

分子量：198.23

廠商：潤捷科技股份有限公司



結構式：

3.1.2 基材前處理

基材的前處理對化學鍍銅的品質有決定性的影響，不當的前處理會造成鍍膜附著力不佳、表面粗糙、多孔、耐蝕性差等缺陷。化學鍍銅的前處理可分為兩部分：清潔與活化，清潔主要是去除基材表面附著的污染物，任何基材都需作前處理清潔表面，而活化處理則僅限於對鍍浴無催化作用之基材，先在表面預鍍一層導電性物質。以下為前處理作用及目的：

(1) 脫脂(Degrease)：(Shipley-233：5vol%)

成分主要為界面活性劑，用以去除基材表面油脂及雜質。脫脂後必須以較強力的熱水(40-50°C)沖洗基材表面以去除殘留之藥劑。脫脂劑一定要徹底洗淨，否則會對後續步驟會造成污染。常用之脫脂劑分為酸性與鹼性，兩者都需要加熱，功能主要都是清除表面，可使孔壁上有更好的潤濕能力，並使得銅有更好的附著能力。

(2) 預浸(Predip)：(PED-104：250g/L)

預浸槽和活化槽成份大致相同，但不含貴金屬錫鈮膠體，目的是為了避免基板對活化槽的污染，若直接將脫脂後的基板放入活化槽中，會使活化液中的含水量增加而污染活化液。

(3) 活化(Activation)：(PED-104：250g/L，Shipley-44：5vol%)

活化為化學鍍銅中最重要的步驟，其目的是將具催化活性之鈮晶種(seed)預鍍在基材表面，使基材表面具有活性(activation)，以縮短化學鍍反應時所需的誘導時間(induction time)。活化液主要成分多為貴金屬(如金、銀、鉑、鈮、鈦等)，鈮是最為廣用者，因鈮離子可適應各種的催化情形，用氯化錫(Sn^{2+})在鈮金屬周圍形成一層保護膠質，形成鈮的膠體溶液。所鍍之鈮晶及殘存之錫含量會影響鍍膜的品質，切忌將活化槽加熱，因為高溫會加速亞錫離子氧化，導致亞錫離子消耗，造成鈮的沉澱。

(4) 速化(Acceleration)：(Shipley-19E：5vol%)

錫/鈀膠體中，大量的錫對化學鍍銅不但沒有催化的效果，反而會阻礙銅沉積，因此在化學鍍銅之前，先以含有少量氟化合物的速化液將多餘的錫（ Sn^{2+} ）去除，使具活性的鈀原子曝露在表面，這就是速化的作用，但反應時間過久會使基材上的鈀離子也被去除，而失去活化急速化的作用。完成速化後須以去離子水沖洗，但水洗強度不可太大，避免將具活化的鈀金屬沖洗掉。

3.1.3 化學鍍銅之藥品配方

表3-1 化學鍍液配方組成

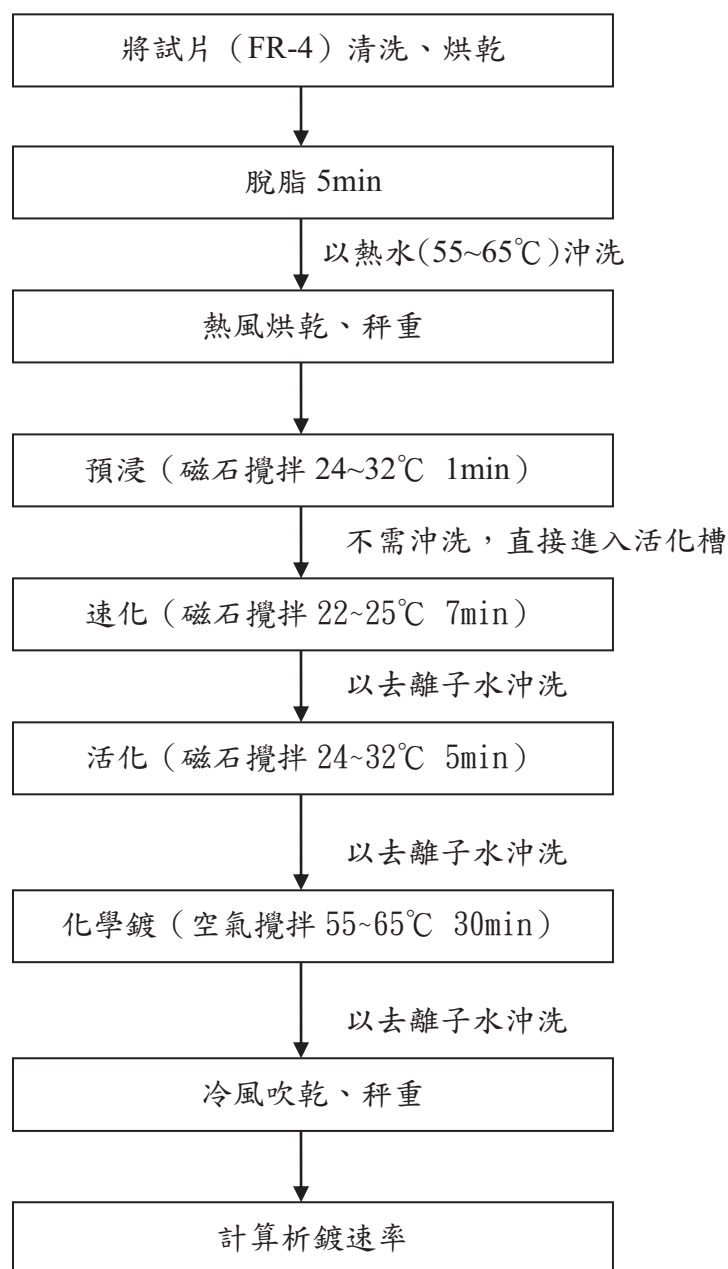
名稱	濃度
Copper Sulfate Pentahydrate	0.05M
Paraformaldehyde	0.22M
Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)	0.1M
Boric Acid	0.3M
Polyethylene Glycol (PEG)	50ppm
1,10-Phenanthroline	0、1、5、10、30、50、75ppm
Volume：1000mL	
pH = 12.5 (adjusted by NaOH)	

3.1.4 化學鍍銅之實驗步驟

3.1.4.1 試片規格

本實驗之試片 FR-4 規格的銅箔基板，在實驗前先將由環氧樹脂、玻璃纖維布、銅箔組成的 FR-4 試片蝕刻去除掉銅層，並將試片裁切成長 7cm、寬 6cm 的尺寸。

3.1.4.2 化學鍍銅之流程圖



3.2 電化學電鍍法

3.2.1 電鍍銅鍍之化學藥品

1. 硫酸銅·五水化合物 (Copper Sulfate Pentahydrate)

化學式： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

分子量：249

廠商：聯工化學廠股份有限公司

2. 硫酸 (Sulfuric acid)

化學式： H_2SO_4

分子量：98

廠商：聯工化學廠股份有限公司

3. 活性碳 (Activated carbon)

化學式：C

分子量：12

廠商：聯工化學廠股份有限公司

3.2.2 電鍍銅之鍍液配方

電鍍銅之鍍液以酸性硫酸銅溶液為主成分，此種鍍液穩定性佳、價格便宜、電流效率高，主要由硫酸銅和硫酸所組成，硫酸銅為提供銅離子的來源，硫酸可增加導電度及提高均厚能力。在本實驗中做電鍍的目的是要將之前做的化學鍍銅層增厚，以達到之後測試附着力所需的厚度，所以並不額外加入其他添加劑，本研究使用的電鍍銅鍍液配方如下表 3-2。

表3-2 電鍍液組成

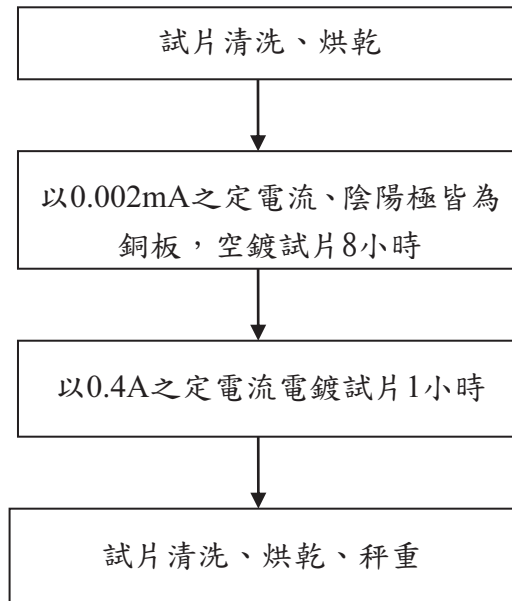
名稱	濃度
Copper Sulfate Pentahydrate	0.24M
Sulfuric acid	0.18M
Volume : 250ml	

3.2.3 電鍍銅之實驗步驟

3.2.3.1 試片規格

經化學鍍銅後之試片長7cm，6cm。

3.2.3.2 電鍍銅之流程圖



3.3 銅鍍層附着力

本研究依據美國材料試驗協會（ASTM）的拉伸測試規範，以百格刀測試（Tape Test）量測鍍銅層與基板間的附著強度，並探討在化學鍍液中加入不同濃度添加劑測試其鍍銅層與基板之間附著強度的變化。

3.3.1 測試附着力使用之藥品

1. 過硫酸鈉（sodium persulfate）

化學式： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

分子量：142.12

廠商：潤捷科技股份有限公司

3.3.2 百格測試

此測試如圖 3-1 所示，膠帶貼於薄膜，拉剝膠帶，觀察薄膜是否殘留於基板或被膠帶黏起，推定附著力的大小。

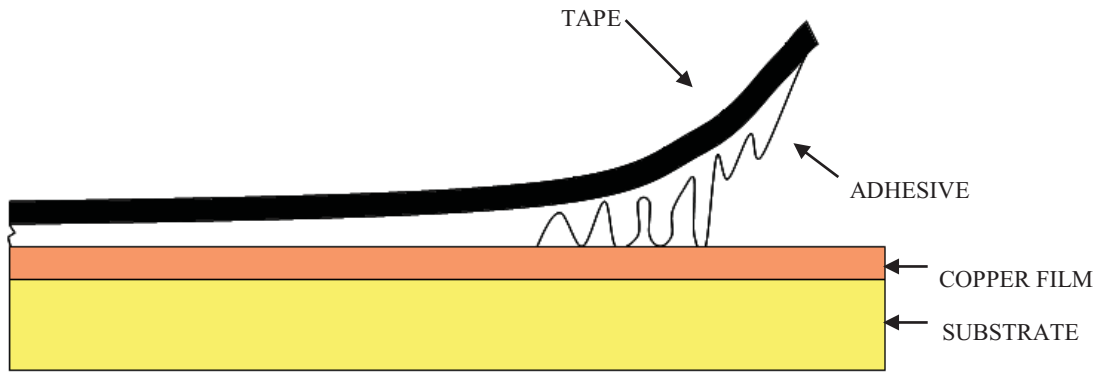
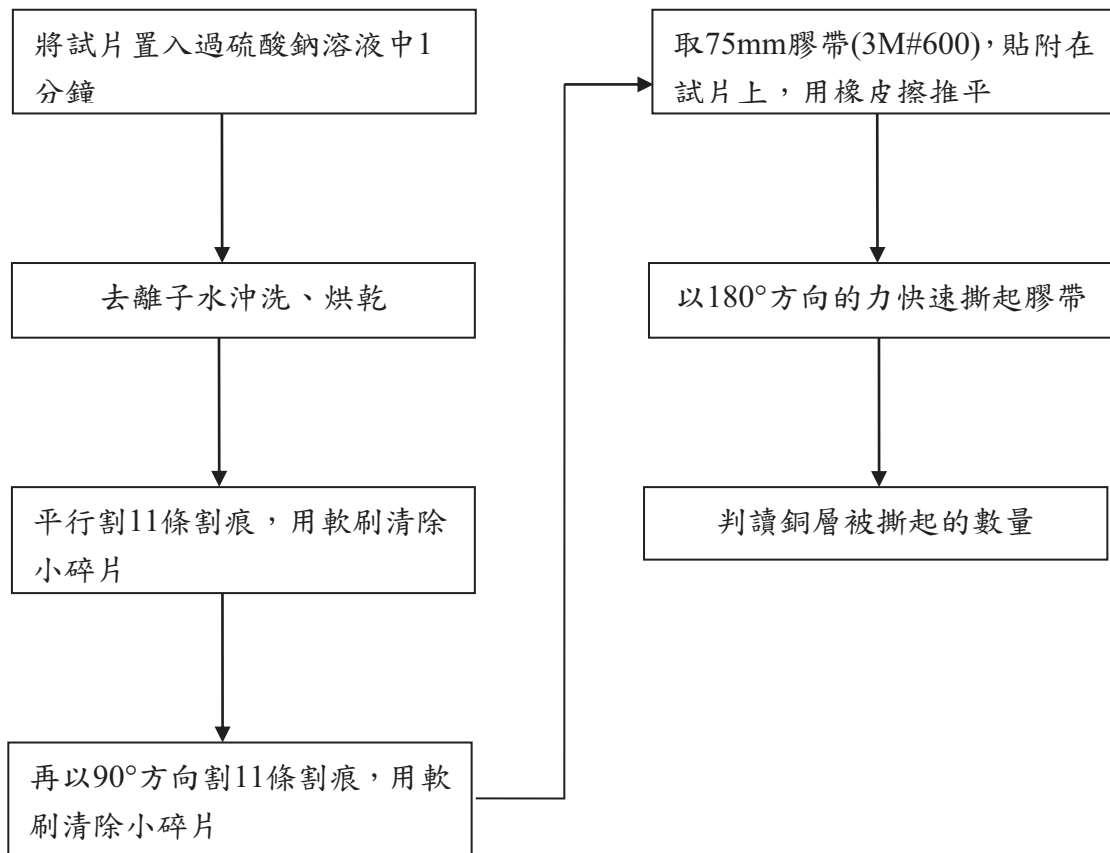


圖 3-1 百格測試之原理

3.3.2.1 百格測試之實驗步驟



3.4 化學鍍銅層分析儀器及量測原理

本實驗是探討化學鍍所製成的銅層與基板 FR-4 之間的附著性及銅膜的品質，使用 X 光粉末繞射儀觀察結晶結構，使用掃描式電子顯微鏡觀察鍍層的表面型態，使用四點探針電阻率量測儀測量鍍層的電阻率，使用能量散射光譜儀測定鍍層的元素成份，使用百格測試儀測量鍍層與基板之間的附著強度。

3.4.1 X 光粉末繞射儀 (X-ray Powder Diffractometer, XRPD)

1913年Bragg父子在進行晶體結構分析實驗時，從散射X光的分布情形認為可以將散射現象視為入射光被晶面反射。此種反射如同鏡面反射，入射角等於反射

角。某些散射角下，相鄰晶面散射波彼此相位相同，光程差是波長的整數倍，產生建設性干涉，滿足這種條件的繞射，稱之為布拉格定律(Bragg's law)。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3-1)$$

不同的晶體結構晶面間距(d)也不同，其中 hkl 是各晶面之指標，因此會有不同組合之繞射角 ($2\theta_{hkl}$)。繞射會受晶體對稱性影響，當晶胞內所含原子數目不只一個時，這些原子彼此的對稱關係會限制某些繞射的發生，稱為消光條件 (extinction conditions)，因此當 X 光照射晶體時，只有在某些特定的入射角才會出現繞射波，主要決定於晶胞的形狀、大小及對稱性。此外晶胞內組成原子不同時，因各原子對 X 光散射能力相異，故雖結構相同也會造成不同的繞射強度。晶體之 X 光繞射實驗提供兩項重要訊息：繞射峰的位置(2θ)及繞射峰的強度 (Intensity, I)。第一項訊息提供晶體之晶胞形狀大小 (即晶格參數)；第二項訊息提供晶體內部組成原子種類及位置。隨材料之晶體結構與組成變化，不同結晶化合物會產生相異的 ($2\theta_{hkl}$, I_{hkl}) 組合，稱為繞射圖譜 (diffraction patterns)，利用 X 光繞射圖譜可用來做為晶格常數之校正及晶相之鑑定。

X 光粉末繞射儀在材料科學上之應用非常廣泛，包括晶相的定性與定量分析、晶粒度與內應變的測定、殘餘應力的分析、組織結構測定與結晶度分析等。XRD 不僅是一種非破壞性之分析方法，甚至可以在不同的分析條件下，如高溫、低溫、高壓、真空等特殊環境下進行分析研究，是一種既簡單又具多項功能之分析儀器。本研究採用廠牌 SHIMADZU，型號為 XRD-6000。

3.4.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡的構造，如圖 3-3 所示，主要是用來觀察物體的表面形態，

其原理是由加熱燈絲所發射出來的電子束，經柵極聚焦形成約幾十微米大小之點光源，在陽極之加速電壓的作用下，經過 2 至 3 個電磁透鏡所組成的電子光學系統，匯聚成微小之電子射束聚焦照射至試件表面。因在末端透鏡上裝有掃描線圈，使電子射束在試件上掃描，而藉高能電子射束與物質之交互作用，產生各種訊號，如二次電子（secondary electrons, SE）、背向散射電子（backscattered electrons, BE）、吸收電子（absorbed electrons, AE）、透射電子（transmitted electrons, TE）、X 射線（X-ray）及陰極螢光（cathode luminescence）等，這些訊號被偵測器偵測到後，經過訊號處理放大送到 CRT 上成像，因掃描線圈上的電流與顯像管相對應偏轉線圈上的電流是同步的，故試件表面任意點所產生之訊號與 CRT 螢光幕上對應點的亮度對應，且隨著相對應檢視器所接收訊號之強弱會有不同之亮度，因此試件之特徵、形貌可由這些亮點同步成像的方式表現出來。

SEM 由於景深大，對於研究物體之表面型態尤其有效，如金屬或非金屬材料之斷裂面、磨損面、圖層結構、夾雜物等之觀察研究。

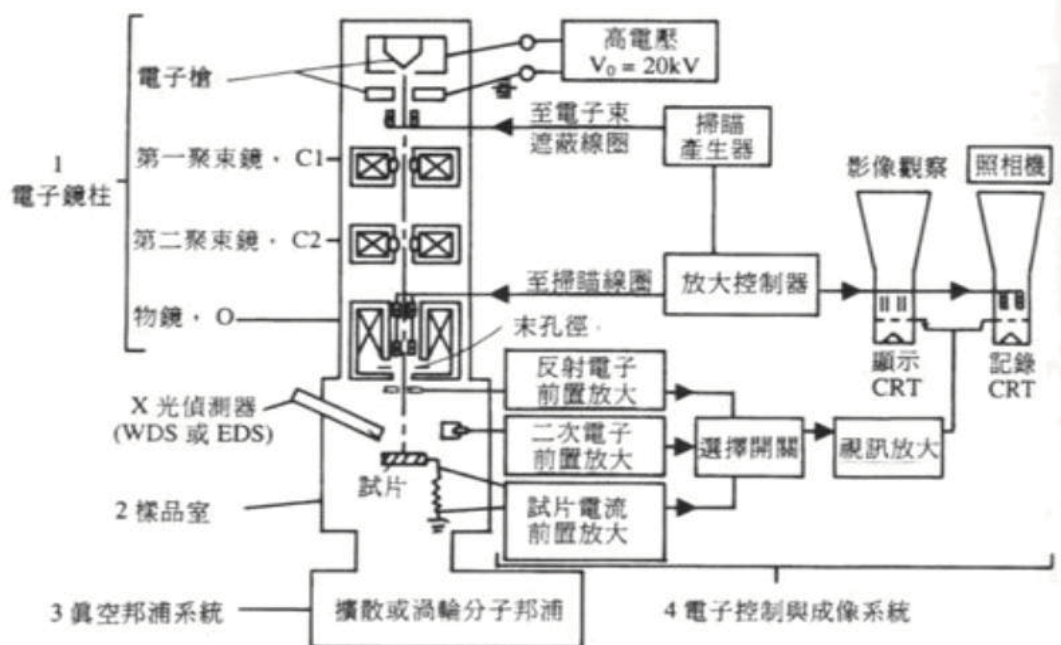


圖 3-2 掃描式電子顯微鏡之示意圖

3.4.3 四點探針電阻率量測儀 (Four Point Probe, FPP)

四點探針電阻率量測儀是將探針以等距排列如圖 3-3，在兩外側探針提供一固定電流(I)，使電流通過待測樣品而形成一個電場，再以伏特計測量此電流在另二探針間所造成的電位差(V)，配合理論計算求得片電阻 (sheet resistance)。利用歐姆定律 ($V=IR$)，提供三個電流值所對應三個電壓值，將此三組之電流對電壓作圖，其斜率即為電阻值，而電阻的單位為 $\Omega/\text{單位長度}$ 。

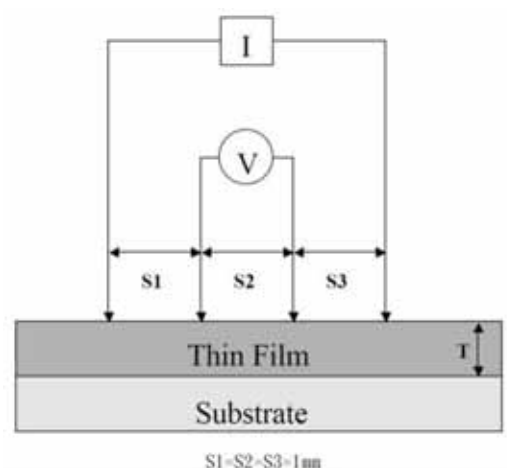


圖 3-3 四點探針之示意圖

3.4.4 能量散射光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

當加速電子由電子槍發射後，到達樣品表面與表面原子作用，若加速電子打入表面原子的內層電子軌道進行非彈性碰撞，會產生連續 X 光與特性 X 光，前者由電子減速所放出的連續性光譜形成能譜圖之背景值，後者則為主要分析元素之訊號。若入射電子將軌道上的電子打出，此時外層軌道的電子產生躍遷進入內層軌道並釋放出一能量，此能量即為特性 X 光，不同軌域的原子躍遷會有不同能量的特徵 X 光，因此可用來分析成份元素。能量散射光譜儀的構造，如圖 3-4 所示，由一 Si-Li 偵測器與冷卻系統組成，其中液態氮用來冷卻矽鋰偵測器，以減少雜訊並減少鋰離子的遷移率 (Mobility)。當 X 光入射到偵測器時，會產生電子電動對，由於外加一偏壓使電子電動對移動產生電壓脈波，脈波經由訊號轉

換與放大而得到結果。利用上述掃描電子顯微鏡所具有的三種不同訊號，可以用來比對試片上氧化區與未氧化區的差異，並探討氧化物的組成及層電子位置。此時放出的特性 X 光會將外層電子再激發，如左路徑，此被激發電子即為歐傑電子。本論文採用廠牌 Oxford，型號為 OXFORD INCA ENERGY 400。

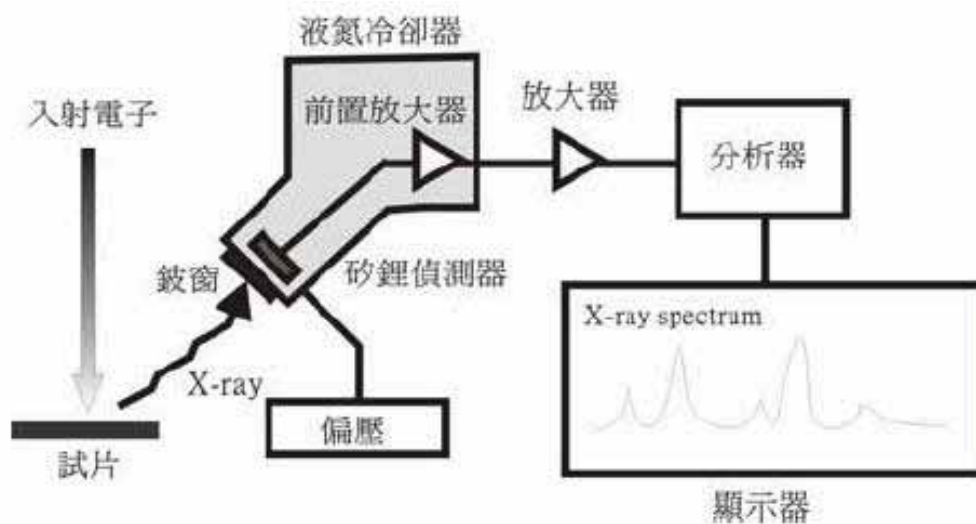


圖 3-4 能量散射光譜儀構造圖

3.5 交流阻抗光譜分析

3.5.1 交流阻抗光譜分析使用之藥品

1. 硫酸銅·五水化合物 (Copper Sulfate Pentahydrate)

化學式： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

分子量：249

廠商：聯工化學廠股份有限公司

2. 硫酸 (Sulfuric acid)

化學式： H_2SO_4

分子量：98

廠商：聯工化學廠股份有限公司

3. 活性碳 (Activated carbon)

化學式：C

分子量：12

廠商：聯工化學廠股份有限公司

4. 氧化鋁 (Aluminium oxide)

化學式：Al₂O₃

分子量：101

廠商：潤捷科技股份有限公司

5. 氫氧化鈉 (Sodium Hydroxide)

化學式：NaOH

分子量：40.00

廠商：潤捷科技股份有限公司

6. 聚乙二醇 Polyethylene Glycol (PEG)

化學式：H (CH₂CH₂O)_nOH

聚合度：1000

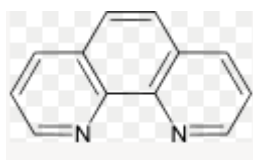
廠商：潤捷科技股份有限公司

7. 1,10-菲繞啉(1,10-Phenanthroline 1-hydrate)

化學式：C₁₂H₈N₂ · H₂O

分子量：198.23

廠商：潤捷科技股份有限公司



結構式：

3.5.2 交流阻抗光譜分析之儀器

測試交流阻抗光譜的電化學分析儀 (Electrochemical Analyzer) 裝置如圖 3-4，本研究所使用的電化學分析儀為 CH Instruments 的 Model 680B Series。利用對系統施以一特定振幅及頻率之交流電壓訊號，使系統對於此輸入訊號產生一穩態的電流響應，且會以正弦波的形式產生，此響應電流通常會與輸入的電壓訊號保持一相位 (Phase Lag)，依此計算出電極的複阻抗，再根據設想的等效電路，透過阻抗圖譜的分析和參數模擬求出電極反應的參數。因這種方法使用的電訊號振幅很小，且在平衡電位附近，因此電流與電極電位之間的關係可呈現線性化。



圖 3-4 交流阻抗光譜分析儀

3.5.3 交流阻抗鍍液之藥品配方

表3-3 交流阻抗光譜量測之鍍浴成份

組成名稱	濃度
Copper Sulfate Pentahydrate	0.24M
Sulfuric acid	0.18M
Paraformaldehyde	0.22M
Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)	0.1M

Boric Acid	0.3M
Polythylene Glycol (PEG)	50ppm
1,10-Phenanthroline	0、1、5、10、30、50、75ppm
Volume : 250ml	

3.5.4 交流阻抗光譜之實驗步驟

- 1.開啟所有電源。
- 2.配製250ml化學鍍液，並用打氣機打氣。
- 3.將工作銅電極進行表面拋光後，用蒸餾水淋洗。
- 4.將工作電極、參考電極及輔助電極放置在含硫酸銅溶液的電解槽中。
- 5.裝置完成後，將工作電極及磷銅板接到電化學分析儀，進行定電流預鍍。
- 6.結束後，將工作電極、參考電極及輔助電極裝置於步驟2配置的250ml的待測化學鍍液中，並連接到電化學分析儀，進行交流阻抗光譜測量。
- 7.依序將不同濃度的添加劑加至250ml的待測化學鍍液中，重覆步驟3~6。
- 8.測量結束後，將工作電極、參考電極及輔助電極以蒸餾水淋洗。
- 9.將交流阻抗光譜所測得的數據，做等效電路模擬圖。

第四章 結果與討論

4.1 化學鍍銅析鍍厚度與析鍍速率

以重量分析法計算銅層厚度及用 SEM 量測截面鍍層厚度並計算化學鍍銅的析鍍速率。

1. 重量分析法與FESEM觀察截面型態：

取脫脂烘乾完成但尚未進行化學鍍銅析鍍之試片稱重(W_1)，完成化學鍍銅析鍍步驟後，將試片置入烘箱八小時以上再稱重(W_2)，並量測其表面面積(A)，利用下述方程式(4-1)、(4-1)計算出鍍層的膜厚及析鍍速率，結果如表4-1所示。

$$\text{鍍層厚度}(\mu\text{m}) = \frac{(W_2 - W_1)}{\rho \times A} \times 10^4 \quad (4-1)$$

$$\text{析鍍速率} = d/t \quad (4-2)$$

W_1 ：鍍前試片重量(g)

W_2 ：鍍後試片重量(g)

ρ ：銅密度(8.95g/cm³)

A ：鍍銅試片面積(cm²)

d ：鍍層厚度(μm)

t ：析鍍時間(hr)

由表 4-1 可知利用重量分析法估算的膜厚會隨著添加劑增加而減少，無任何添加劑時鍍層厚度為 23.09 μm ，當逐步增加 1,10-菲繞啉的濃度直到 50ppm 時，鍍層厚度為 5.44 μm 。

2. 以 SEM 觀察其截面型態：

以 PEG 及不等量的 1,10-菲繞啉進行化學鍍銅析鍍，所得之化學鍍銅試片取試片中間部分 1cm² 如圖 4-1，因鍍液液面受攪拌產生波動影響故鍍層上端不平

整，而鍍銅期間需使用空氣攪拌，下端受到打入空氣的衝擊影響，故取中間部分較不受攪拌波動影響的部份作測試，以掃描式電子顯微鏡放大倍率觀察不同條件下鍍層的截面型態並量測其厚度。

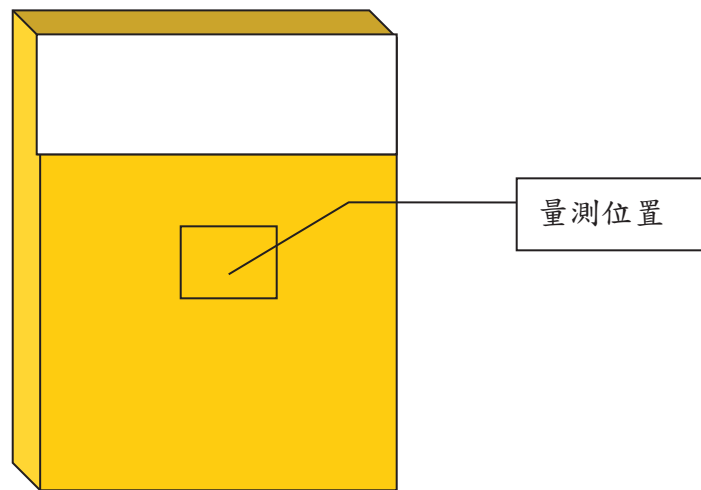


圖 4-1 表面型態取樣位置

圖 4-3 為利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察添加不同濃度添加劑的鍍層的截面型態，並由表 4-1 量測到的鍍膜厚度得知無任何添加劑時其鍍層平均厚度為 $2.37\mu\text{m}$ ，析鍍速率為 $4.74\mu\text{m/hr}$ ，加入 50ppm PEG 後膜厚為 $1.55\mu\text{m}$ ，析鍍速率為 $3.10\mu\text{m/hr}$ ，加入 50ppm PEG 和 5ppm 1,10-菲繞啉後的化學鍍鍍層厚度為 $4.24\mu\text{m}$ ，析鍍速率為 $8.48\mu\text{m/hr}$ ，顯示此濃度的 PEG 和 1,10-菲繞啉可使膜厚及析鍍速率增加。當再增加 1,10-菲繞啉的濃度至 10ppm 及 30ppm 時，膜厚和析鍍速率皆下降，另外由表可知在添加 50ppm PEG 及 75ppm 1,10-菲繞啉時會導致膜厚增加到 $3.90\mu\text{m}$ ，表示添加劑並非愈多愈好，適當的添加劑可以增加膜厚並加速沉積速率；但加入過量的添加劑時，可能會使銅沉積過快，使得鍍液中的添加劑或其他污染物一起被沉積到銅層中，造成膜厚增加，但其成分卻不只是純銅。因此若只使用重量分析法來計算鍍層厚度並不甚準確，因為其公式中的銅密度是以純銅表示，所以重量分析法求得的數據僅能當作參考。圖 4-2 是重量分析法與

SEM 測量的鍍層厚度之比較圖，可以由圖得之計算值和實際測量的厚度差異。

表4-1 利用重量分析法計算與FESEM量測鍍層析度厚度及析鍍速率

註：鍍液中已添加50ppm PEG

添加劑 1,10-菲繞啉濃度 (ppm)	鍍膜重量 (g)	重量分析法 計算之膜厚 (μm)	FESEM 測試之膜厚 (μm)	析鍍速率 ($\mu\text{m/hr}$)
不含任何添加劑	0.4835	19.24	2.37	4.74
0	0.3295	10.01	1.55	3.10
1	0.2936	8.45	2.34	4.68
5	0.2488	18.79	4.24	8.48
10	0.1650	3.72	3.92	7.84
30	0.1563	0.72	3.32	6.64
50	0.1140	2.82	3.85	7.70
75	0.1235	11.09	3.90	7.80

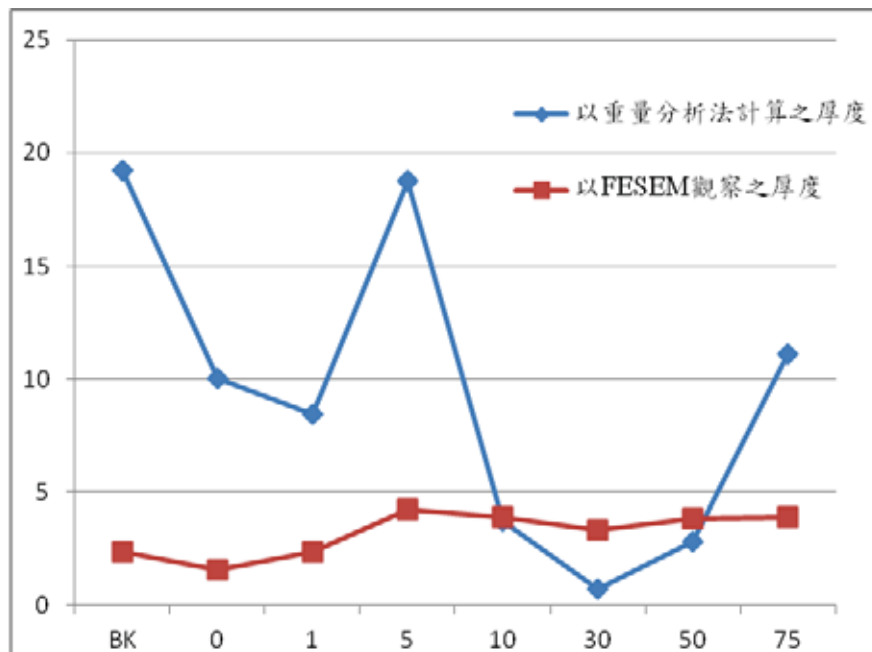
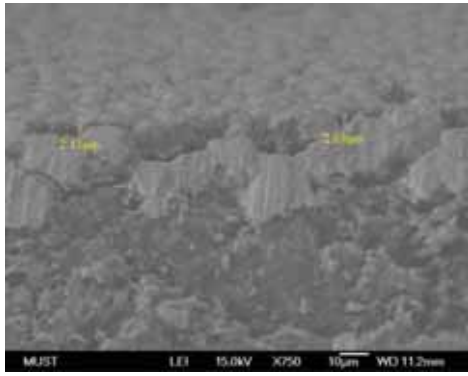


圖 4-2 重量分析法與 FESEM 測量的鍍層厚度之比較圖



(a) BK



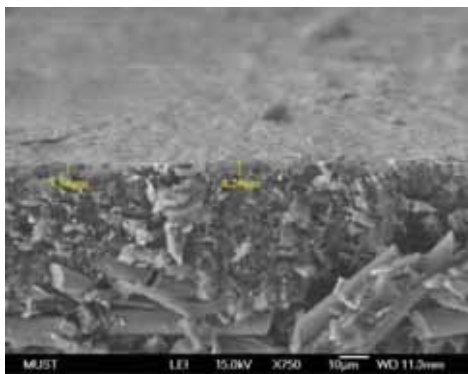
(b) 50ppm PEG



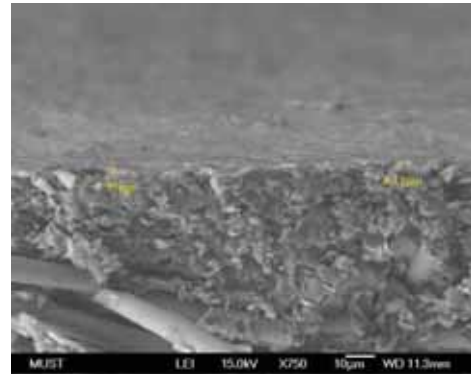
(c) 50ppm PEG 及 1ppm 1,10-菲繞啉



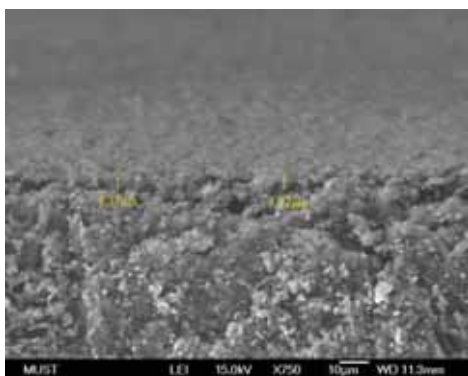
(d) 50ppm PEG 及 5ppm 1,10-菲繞啉



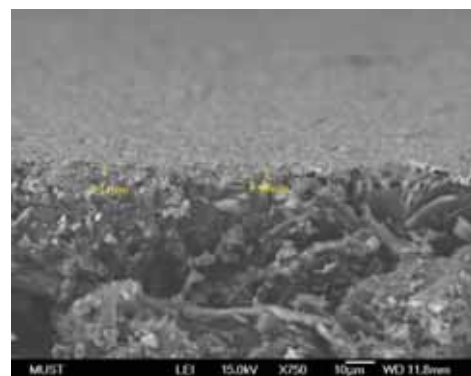
(e) 50ppm PEG 及 10ppm 1,10-菲繞啉



(f) 50ppm PEG 及 30ppm 1,10-菲繞啉



(g) 50ppm PEG 及 50ppm 1,10-菲繞啉



(h) 50ppm PEG 及 75ppm 1,10-菲繞啉

圖 4-3 添加 50ppm PEG 及改變 1,10-菲繞啉濃度之化學鍍銅層截面型態圖

4.2 鍍層之電阻率

利用四點探針電阻率量測儀（Four Point Probe, FPP）量測鍍層試片之薄膜電阻（Sheet Resistance），再由Berry電阻率的方程式求得電阻率，如(4-3)式：

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (4-3)$$

ρ ：鍍層之電阻率（Sheet Resistance）

R_s ：鍍層之薄膜電阻（Resistivity）

d ：鍍層之厚度（Thickness）

由表4-2可看出不含任何添加劑時的銅膜電阻率為4.34 $\mu\Omega$ -cm，加入50ppm PEG時電阻率為2.77 $\mu\Omega$ -cm，當加入50ppm PEG及30ppm的1,10-菲繞啉後，電阻率下降至3.65 $\mu\Omega$ -cm，可知不同濃度的搭配下的膜厚及電阻率都不盡相同。

表4-2 化學鍍銅鍍層的薄膜電阻及電阻率

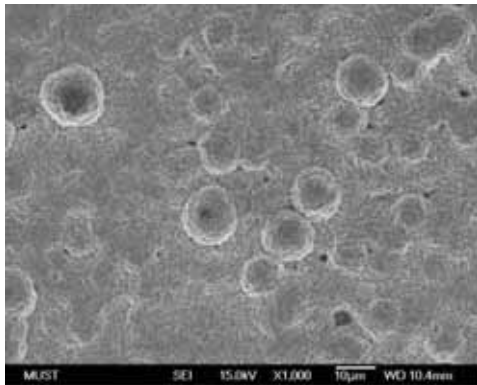
添加劑 1,10-菲繞啉濃度(ppm)	薄膜電阻 (m Ω)	FESEM量測 之膜厚(μ m)	電阻率 ($\mu\Omega$ -cm)
不含任何添加劑	1.83	2.37	4.34
0	1.79	1.55	2.77
1	1.84	2.34	4.31
5	1.85	4.24	7.85
10	1.77	3.92	6.94
30	1.10	3.32	3.65
50	1.70	3.85	6.55
75	1.83	3.90	7.14

註：鍍液中已添加50ppm PEG

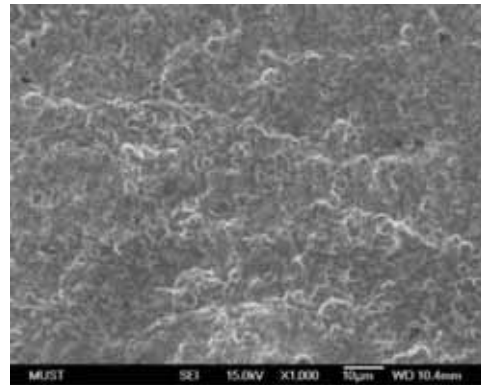
4.3 化學銅鍍層表面形態之分析

以 PEG 及不等量的 1,10-菲繞啉進行化學鍍銅析鍍，將所得之化學鍍銅層試片取試片中間部分 1cm²，如圖 4-1，再以掃描式電子顯微鏡放大到 1000、5000、10000 倍率，觀察不同條件下銅層的表面型態。

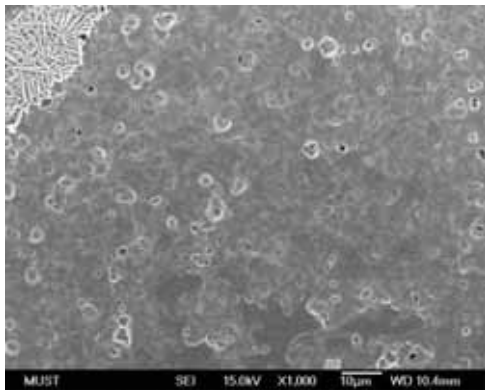
由圖 4-4~4-6 可觀察化學鍍銅試片在放大倍率下其表面外觀及型態的差異，圖 4-6 (a) 為無添加任何添加劑的鍍層，可觀察到鍍層孔隙度大，晶粒堆疊不平整，結晶顆粒也較大，圖 4-6 (b) 可看出加了 50ppm PEG 後結晶顆粒變小。隨著添加劑濃度增加孔隙度變小，表面變得較細緻。可由圖看出當添加了 50ppm PEG 及 30ppm 的 1,10-菲繞啉時鍍層表面產生了部分柱狀的形態。其濃度增加為 75ppm 1,10-菲繞啉時，鍍層表面平整



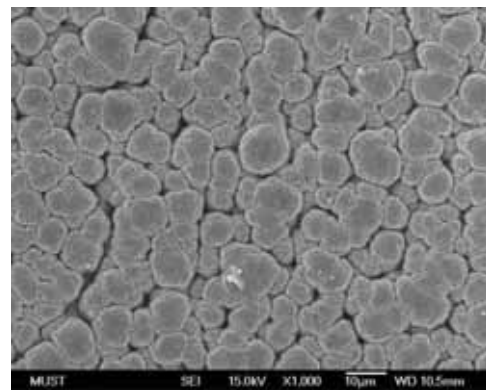
(a) BK



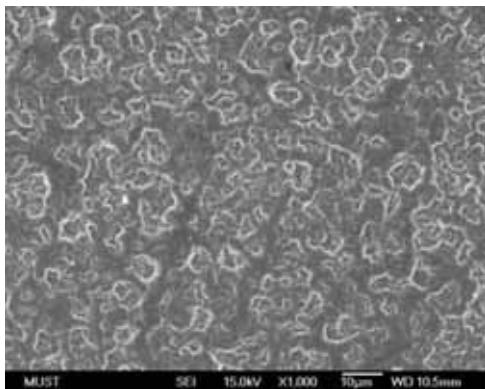
(b) 50ppm PEG



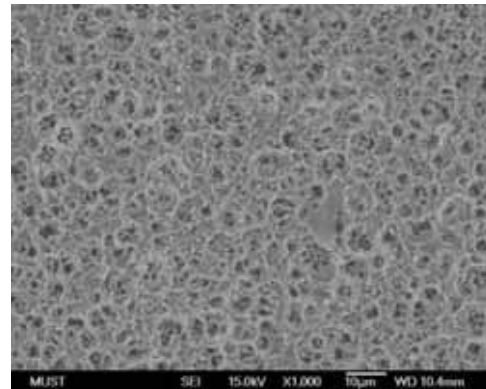
(c) 0ppm PEG 及 1ppm 1,10-菲繞啉



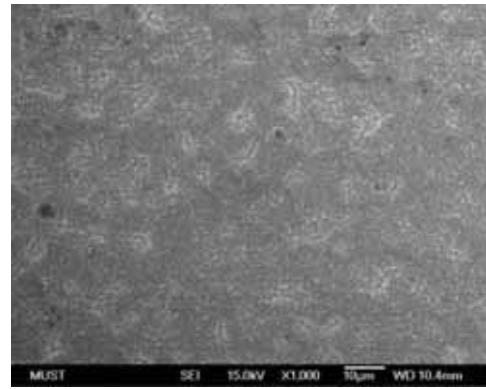
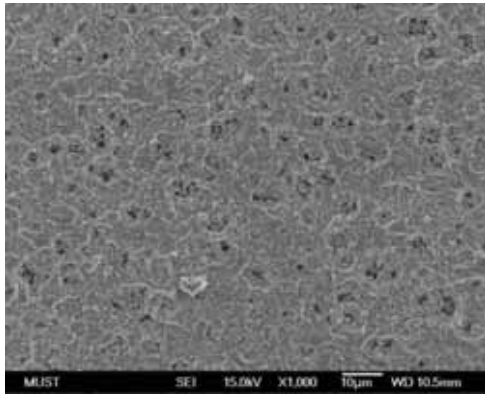
(d) 50ppm PEG 及 5ppm 1,10-菲繞啉



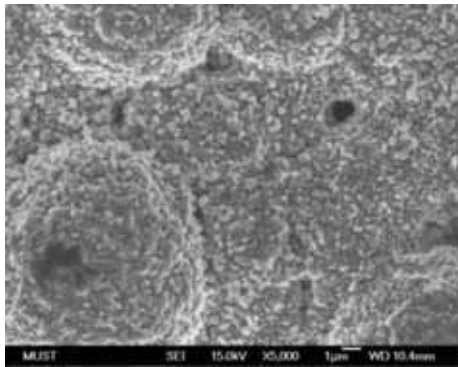
(e) 50ppm PEG 及 10ppm 1,10-菲繞啉



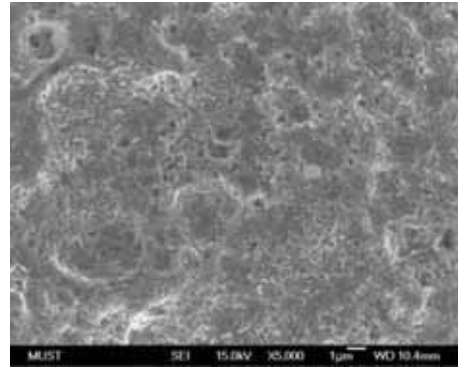
(f) 50ppm PEG 及 30ppm 1,10-菲繞啉



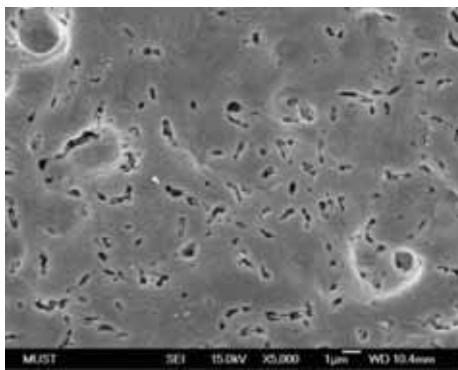
(g) 50ppm PEG 及 50ppm 1,10-菲繞啉 (h) 50ppm PEG 及 75ppm 1,10-菲繞啉
 圖 4-4 添加 50ppm PEG 及 改變 1,10-菲繞啉 濃度之化學鍍銅層表面型態圖
 (SEM-1000 倍)



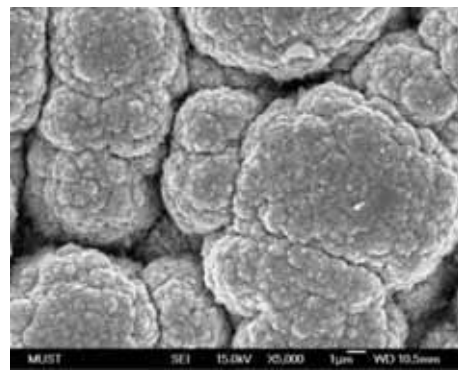
(a) BK



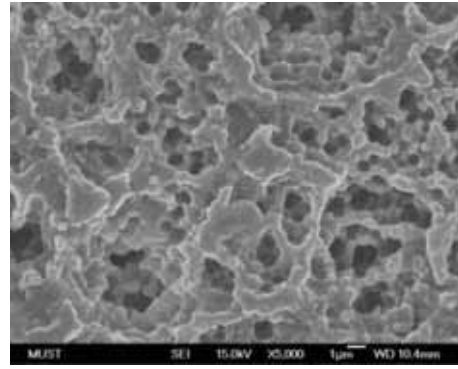
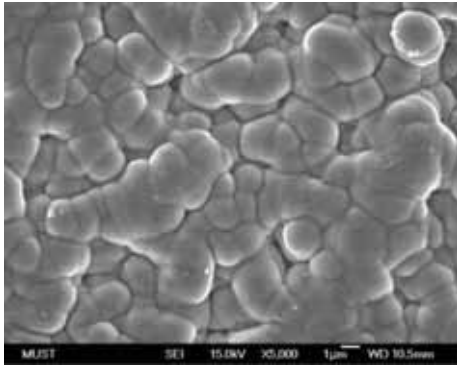
(b) 50ppm PEG



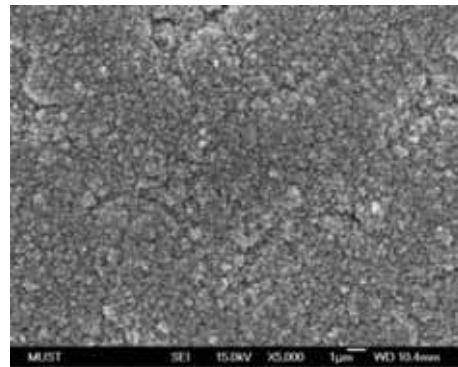
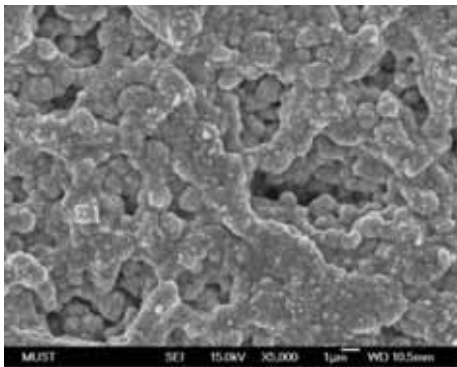
(c) 50ppm PEG 及 1ppm 1,10-菲繞啉



(d) 50ppm PEG 及 5ppm 1,10-菲繞啉



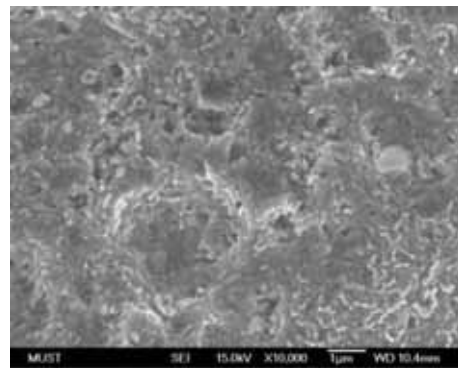
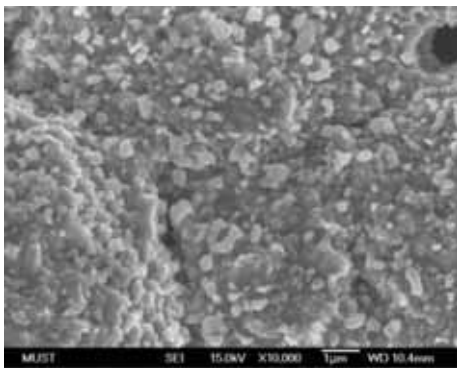
(e) 50ppm PEG 及 10ppm1,10-菲繞啉 (f) 50ppm PEG 及 30ppm1,10-菲繞啉



(g) 50ppm PEG 及 50ppm1,10-菲繞啉 (h) 50ppm PEG 及 75ppm1,10-菲繞啉

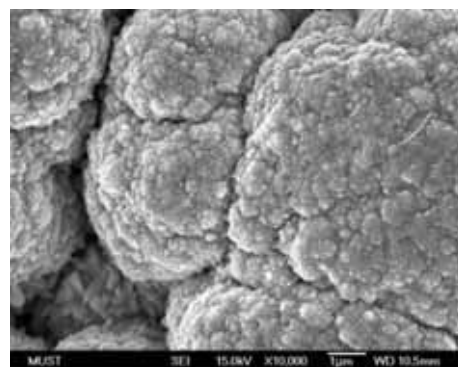
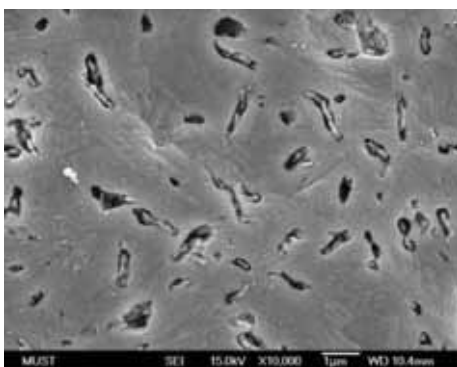
圖 4-5 添加 50ppm PEG 及改變 1,10-菲繞啉濃度之化學鍍銅層表面型態圖

(SEM-5000 倍)

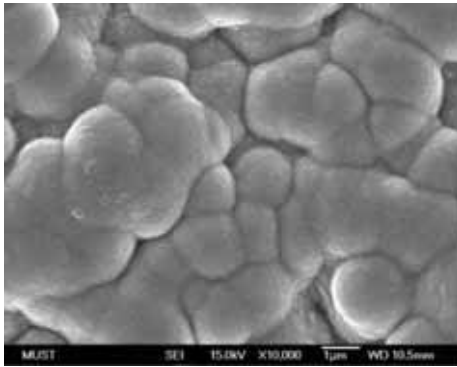


(a) BK

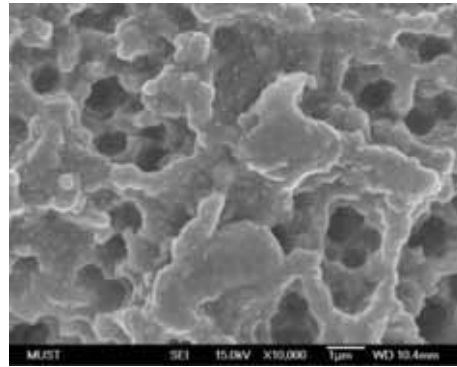
(b) 50ppm PEG



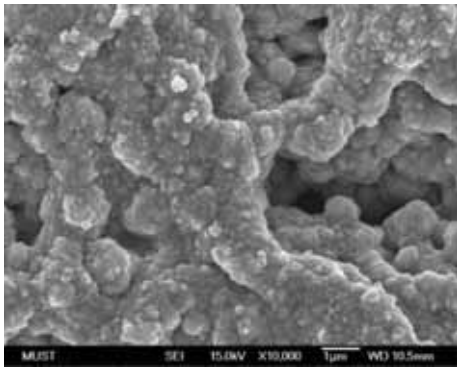
(c) 50ppm PEG 及 1ppm1,10-菲繞啉



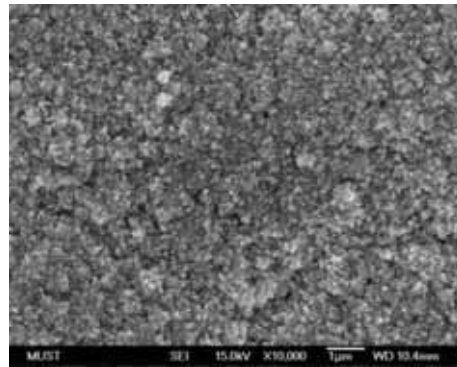
(d) 50ppm PEG 及 5ppm1,10-菲繞啉



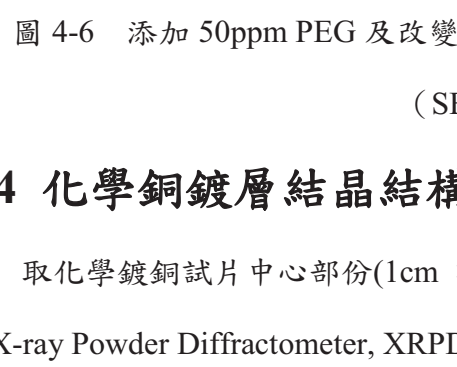
(e) 50ppm PEG 及 10ppm1,10-菲繞啉



(f) 50ppm PEG 及 30ppm1,10-菲繞啉



(g) 50ppm PEG 及 50ppm1,10-菲繞啉



(h) 50ppm PEG 及 75ppm1,10-菲繞啉

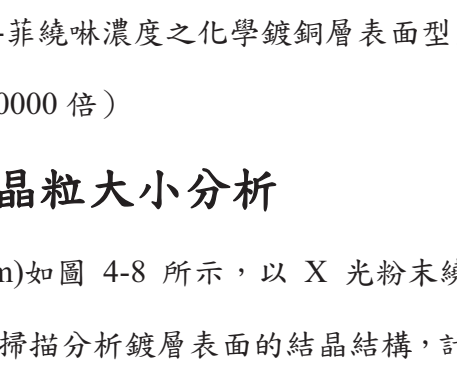


圖 4-6 添加 50ppm PEG 及改變 1,10-菲繞啉濃度之化學鍍銅層表面型態圖

(SEM-10000 倍)

4.4 化學銅鍍層結晶結構、晶粒大小分析

取化學鍍銅試片中心部份(1cm × 1cm)如圖 4-8 所示，以 X 光粉末繞射儀 (X-ray Powder Diffractometer, XRPD) 去掃描分析鍍層表面的結晶結構，計算晶粒大小，掃描速度為每分鐘 4 度，掃描範圍從 40 度至 80 度，工作電壓 30kV，工作電流 20mA，檢測化學鍍銅層的 X 光粉末繞射光譜分析圖，如圖 4-9 至圖 4-16。

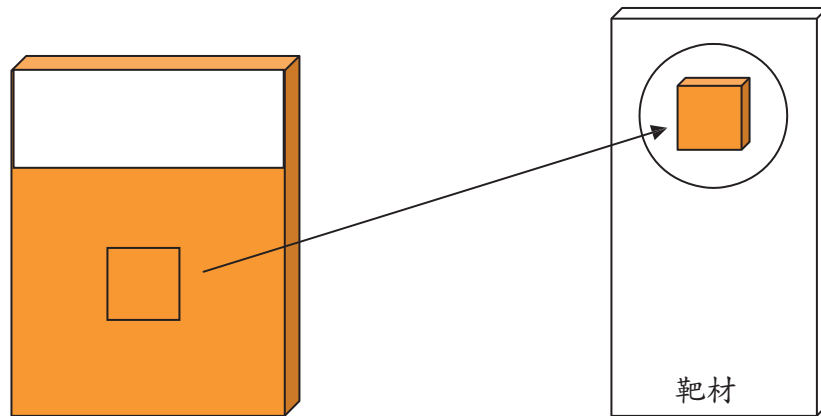


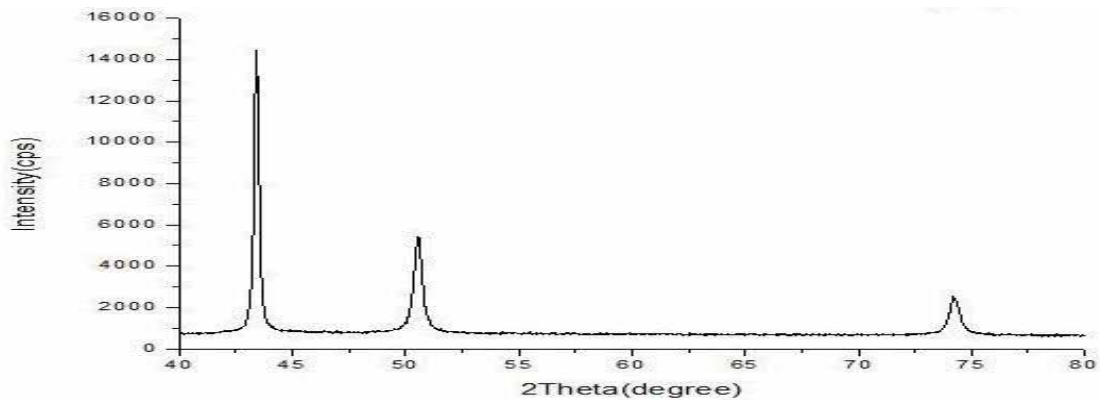
圖4-8 檢測結晶結構、晶粒大小取樣圖

4.4.1 結晶結構

將各組實驗中所得最強的繞射峰當做100，其餘各尖峰的強度與之比較得相對強度值(I/I_0)，再與表4-3的JCPDS(Joining Committee on Powder Diffraction Standard)資料卡比對，便可分析其結晶結構。

表4-3 銅之標準X-射線繞射光譜資料表





JCPDS-ICDD Copyright © 1993 PDF-2 Sets 1-43 database Rad. = 1.54056 Quality:*

h	k	l	2-theta	Int.	Quality
1	1	1	43.297	100	
2	0	0	50.433	46	
2	2	0	74.13	20	
3	1	1	89.931	27	
2	2	2	95.139	5	
4	0	0	116.918	3	
3	3	1	136.507	9	
4	2	0	144.714	8	

Cu
Copper
Copper, syn

Rad: CuKα1 Lambda(λ): 1.54056 Filter: Ni d-sp:
Cut off: Int: Diffractometer I/Icor:
Ref: Swanson, Taige, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 15 (1953)

Sys: Cubic S.G.: Fm3m (225)
a: 3.6150 b: c: A: C:
α: β: γ: Z: 4 mp: 1083 deg.
Ref: Ibid.

Dx: 8.94 Dm: 8.95 SS/FOM: F8=8.9(011, 8)
αα: ηαβ: αγ: Sign: 2v:
Ref:

Color: Red
Pattern taken at 26 C. Sample from metallurgical laboratory of NBS, Gaithersburg, Maryland, USA. CAS no.: 7440-50-8. It had been heated in an H2 atmosphere at 300 C. Impurities from 0.001 - 0.01%, Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality, R3R%= 60.65, Disp.=Std., VHN100=96-104, Ref: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Measured density and color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 99. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 63.55. Volume [CD]: 47.24.

Note: PDF : Powder Diffraction File

Strong lines: 2.09/X 1.81/5 1.28/2 1.09/2 0.83/1 0.81/1 1.04/1 0.90/1

Figure E-1 JCPDS Card Cu

圖 4-9 不含任何添加劑之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖

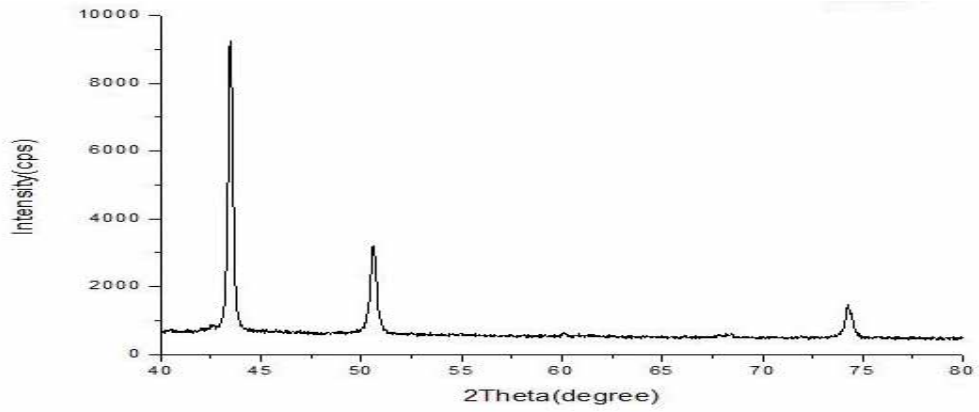


圖 4-10 含添加劑 50ppm PEG 之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖

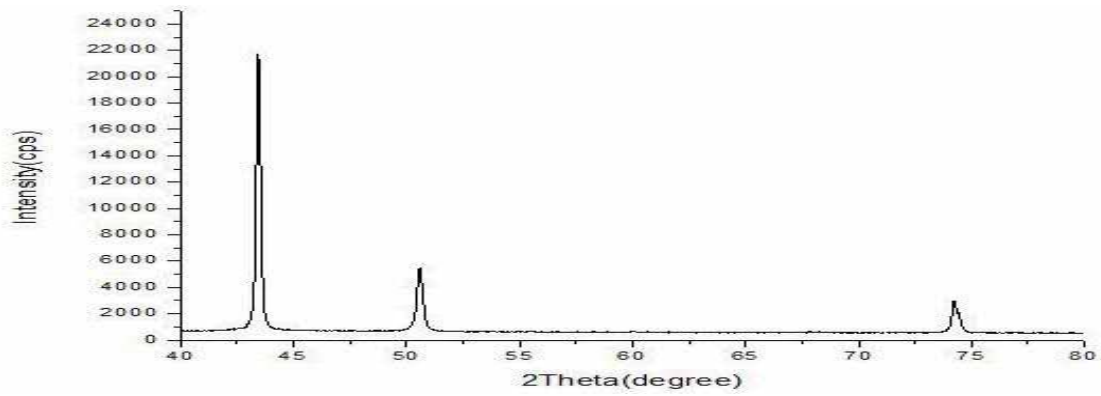


圖 4-11 含添加劑 50ppm PEG 及 1ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖

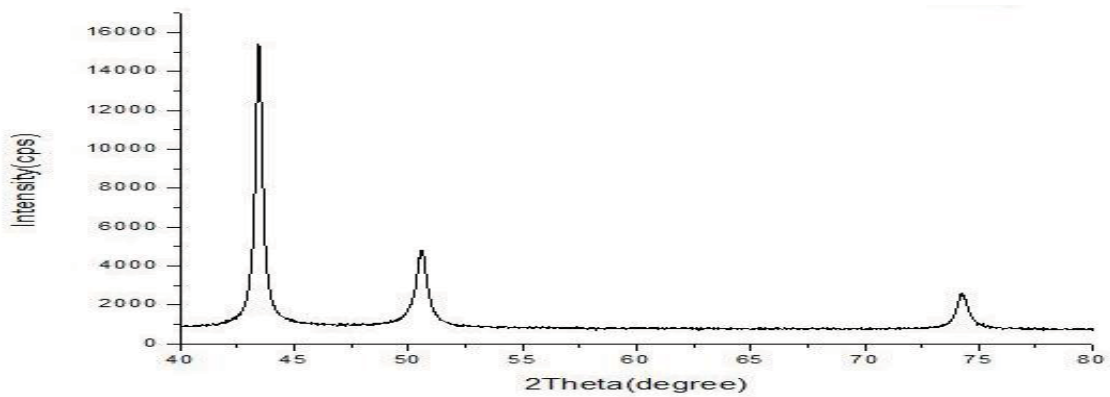


圖 4-12 含添加劑 50ppm PEG 及 5ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖

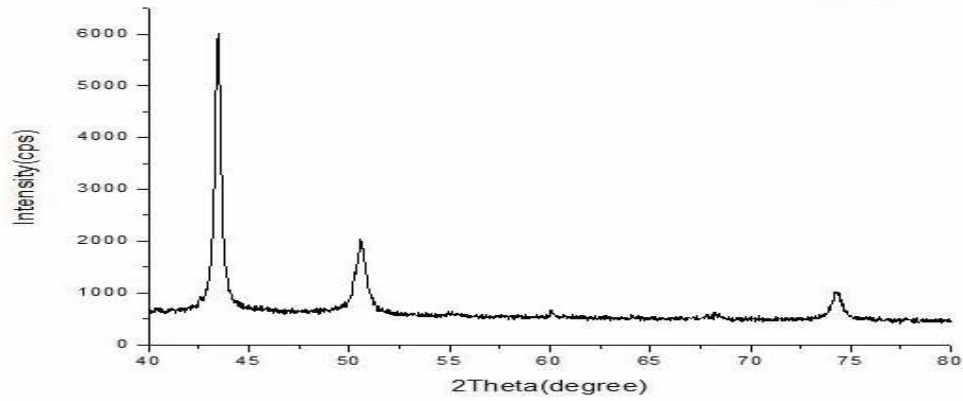


圖 4-13 含添加劑 50ppm PEG 及 10ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖

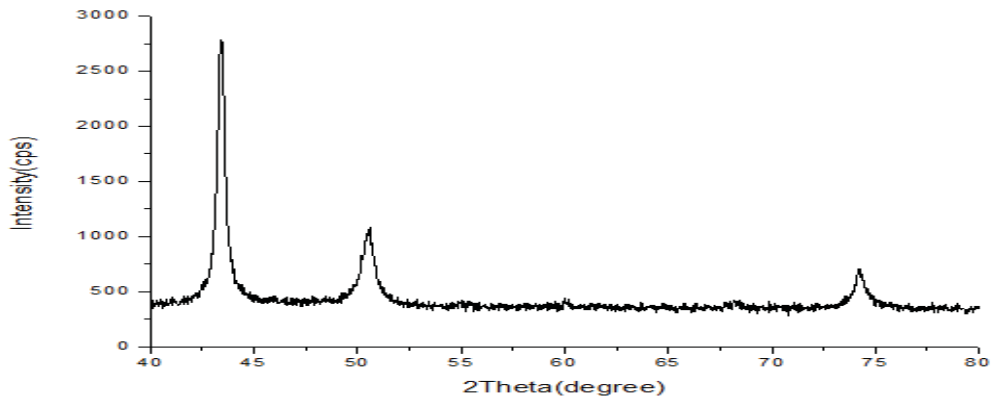


圖 4-14 含添加劑 50ppm PEG 及 30ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖

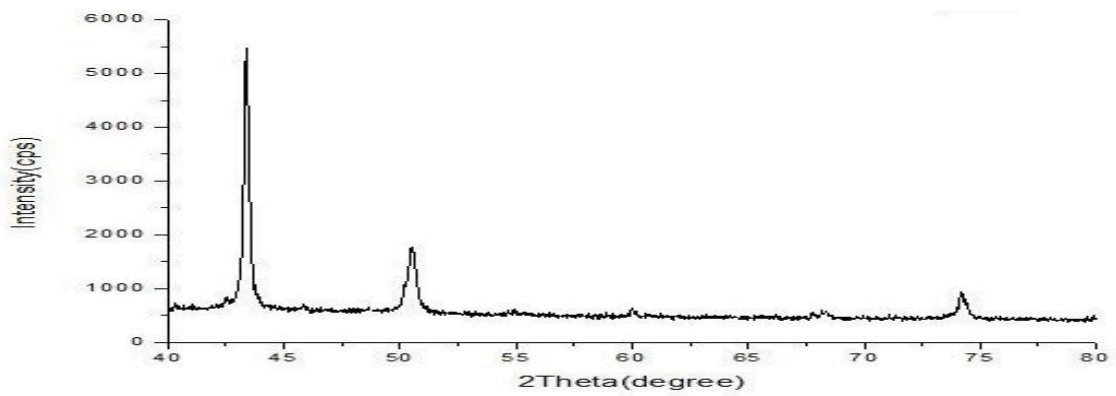


圖 4-15 含添加劑 50ppm PEG 及 50ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖

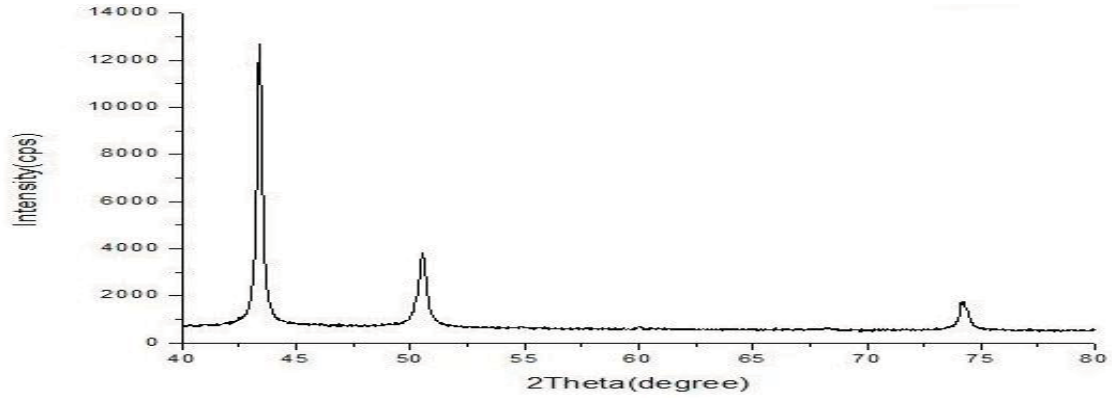


圖 4-16 含添加劑 50ppm PEG 及 75ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之 X-光粉末繞射光譜分析圖

4.4.2 結構係數 TC (Texture Coefficient)

$$\text{結構係數 TC} = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum [I(hkl)/I_0(hkl)]} \quad (4-4)$$

$I_0(hkl)$ ：晶面的標準強度

$I(hkl)$ ：晶面的相對強度

n ：晶面個數

由布拉格(Bragg)方程式，可計算出表中各晶體結構之晶面間距，如下式(4-5)。

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (4-5)$$

d ：晶面間距

λ ：X-ray 使用靶材(Cu)之波長，其值為 0.154nm

θ ：繞射角

表 4-4 為添加 50ppm PEG 及不等量 1,10-菲繞啉的化學鍍銅層之 X-ray 粉末繞射光譜分析表，由表可知晶格主要生長方向為 (111)、(200)、(220)，隨著添加劑含量增加，結構係數 TC 都大於 1，表示 (111) 此晶相是鍍層主要生長方向。由表發現在 1,10-菲繞啉濃度為 30ppm 時 (220) 之結構係數最大，晶粒會堆疊的較緻密，使其平整度提高。

表4-4 添加PEG及不等量1,10-菲繞啉的化學鍍銅層之X-ray粉末繞射光譜分析

添加劑 1,10-菲繞啉濃度 (ppm)	晶相	入射角 (2θ ,度)	晶相間距 (d,nm)	相對強度 (I/I ₀)	結構係數 (TC)
BK	111	43.28	2.0834	100.00	1.93
	200	50.52	1.8044	37.65	0.73
	220	74.2	1.2765	17.86	0.34
0	111	43.48	2.0789	100.00	2.01
	200	50.58	1.8024	34.53	0.69
	220	74.28	1.2753	15.02	0.30
1	111	43.42	2.0816	100.00	2.16
	200	50.58	1.8024	25.22	0.54
	220	74.22	1.2762	13.80	0.30
5	111	43.42	2.0816	100.00	2.03
	200	50.58	1.8024	31.36	0.64
	220	74.26	1.2756	16.78	0.34
10	111	43.46	2.0798	100.00	1.99
	200	50.56	1.8031	33.85	0.67
	220	74.24	1.2759	16.99	0.34
30	111	43.40	2.0825	100.00	1.83
	200	50.58	1.8024	39.00	0.71
	220	74.20	1.2765	25.38	0.46
50	111	43.36	2.0843	100.00	2.01
	200	50.48	1.8058	32.25	0.65
	220	74.2	1.2765	17.26	0.35
75	111	43.38	2.0834	100.00	2.08
	200	50.54	1.8038	30.00	0.63
	220	74.16	1.2771	13.98	0.29

註：除BK外，鍍液中皆已添加50ppm PEG

4.4.3 晶粒大小

由 Scherrer 方程式(4-6)可知 X 光繞射線的寬度與晶粒大小成反比。

$$D = \frac{C \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (4-6)$$

D : 晶粒大小

C : 形狀函數 (Shape Function) , 為常數 0.9

λ : X 光波長

θ : 繞射角

β : 繞射峰寬

本實驗採用半高寬法求得,所謂半高寬是指在一半峰高之寬稱之。其值可直接由實驗軟體中讀出數據。

鍍液中添加50ppm PEG及不等量1,10-菲繞啉之化學鍍銅層的晶粒大小,其計算值如表4-5所示,表中顯示不含任何添加劑之化學鍍鍍層其晶粒大小約為6.78 Å;加入添加劑50ppm PEG時,PEG可稍微增快析鍍速度,並抑制晶核成長而增加晶粒大小,此時銅鍍層的晶粒大小約為6.49Å;當逐步加入添加劑50ppm PEG及不等量濃度的1,10-菲繞啉時,晶粒大小變化不大,晶粒大小維持約在6.49~7.10 Å之間,因此得知PEG及1,10-菲繞啉這兩種添加劑搭配使用下可以得到較緻密的銅鍍層。

表4-5 添加50ppm PEG及不等量1,10-菲繞啉之銅層晶粒大小分析

添加劑 1,10-菲繞啉濃 度(ppm)	晶相	峰寬 (β)	入射角 (θ ,度)	波長 (λ ,nm)	晶粒大小 (D,Å)
BK	111	0.2693	21.69	1.54	6.78
	200	0.4956	25.26	1.54	
	220	0.5682	37.1	1.54	
0	111	0.2888	21.74	1.54	6.49
	200	0.4350	25.29	1.54	
	220	0.6716	37.14	1.54	
1	111	0.2329	21.71	1.54	6.49
	200	0.3345	25.29	1.54	
	220	0.4265	37.11	1.54	
5	111	0.3865	21.71	1.54	7.10
	200	0.7105	25.29	1.54	
	220	0.8553	37.13	1.54	
10	111	0.3991	21.73	1.54	6.78
	200	0.8671	25.28	1.54	
	220	1.6234	37.12	1.54	
30	111	0.5090	21.7	1.54	6.78
	200	1.1500	25.29	1.54	
	220	2.0714	37.1	1.54	
50	111	0.2900	21.68	1.54	6.78
	200	0.6804	25.24	1.54	
	220	0.7347	37.1	1.54	
75	111	0.2883	21.69	1.54	6.49
	200	0.5112	25.27	1.54	
	220	0.6177	37.08	1.54	

註：除BK外，鍍液中皆已添加50ppm PEG

4.5 化學鍍銅層之元素分析

以 PEG 及不等量的 1,10-菲繞啉進行化學鍍銅析鍍，將所得之化學鍍銅層試片取試片中間部分，如圖 4-1，使用能量散射光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 分析化學鍍銅層表面的元素含量。

經由 EDS 分析出鍍層主要含有碳、銅、氧等元素，其表面組成分析如圖 4-17 至 4-24 所示。從元素重量百分比可觀察出，無添加劑時銅元素的重量百分比為 33.75%，添加 50ppm PEG 時銅元素的重量百分比為 38.08%，當添加 50ppm PEG 和 10ppm1,10-菲繞啉時銅元素百分比提高到 45.45%，顯示此濃度下的添加劑可使銅層中的銅重量百分比增加。而再增加添加劑濃度時，此時鍍層中的銅含量開始下降，由此可知添加適當濃度的添加劑才能得到緻密且銅含量多的鍍層。

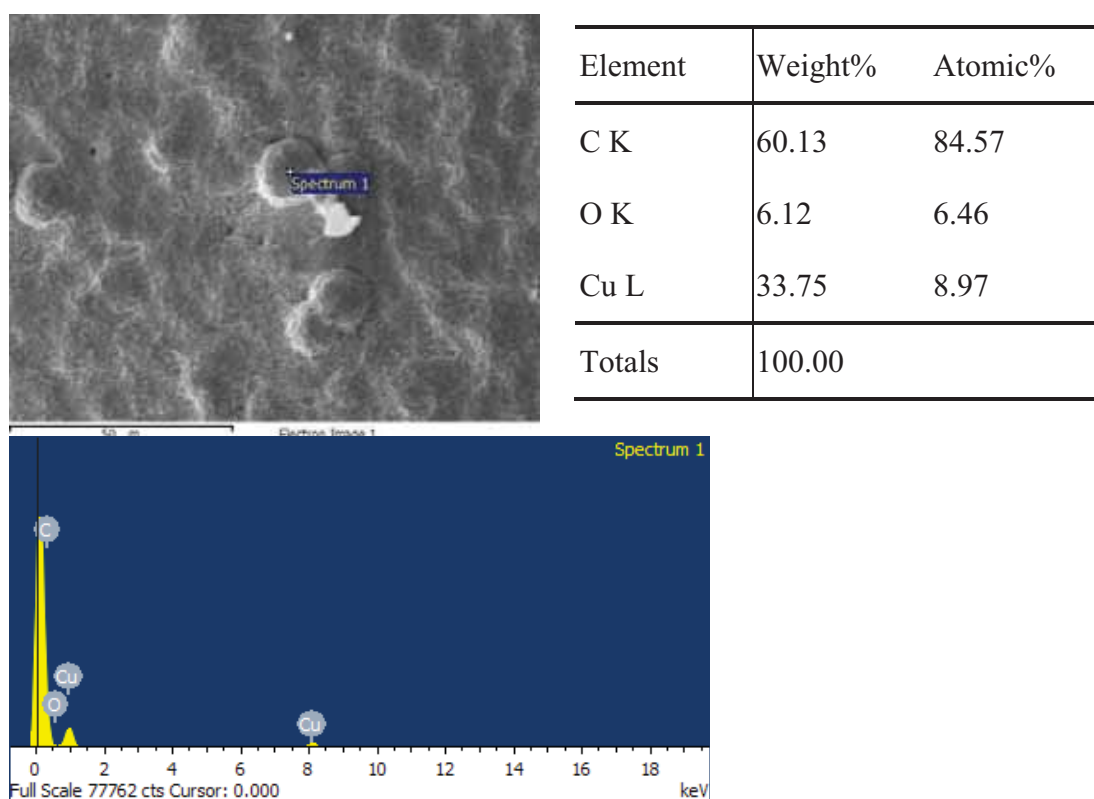
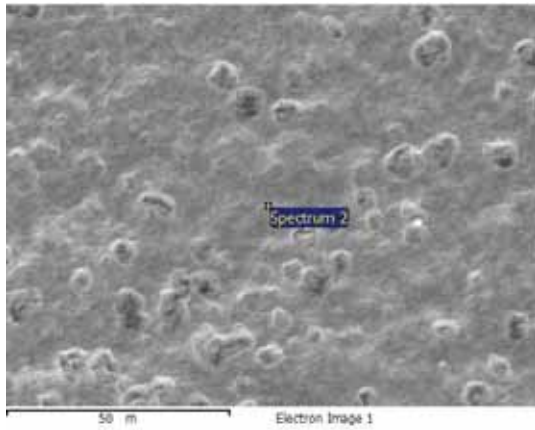


圖 4-17 析鍍液中不含任何添加劑之化學鍍銅層之表面成分圖



Element	Weight%	Atomic%
C K	54.24	80.71
O K	7.68	8.58
Cu L	38.08	10.71
Totals	100.00	

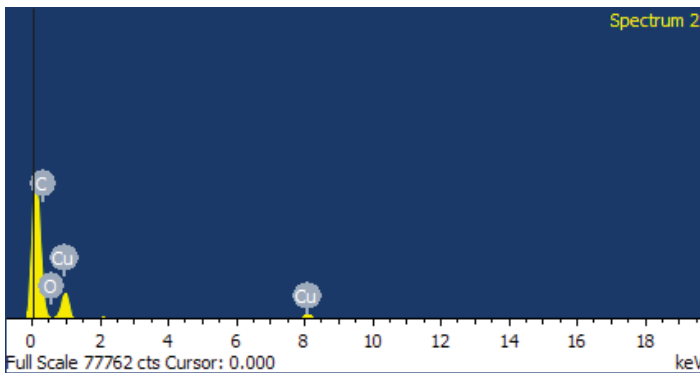
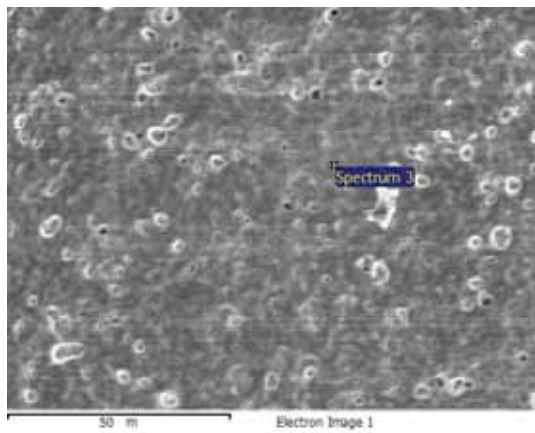


圖 4-18 添加 50ppm PEG 之化學鍍銅層之表面成分圖



Element	Weight%	Atomic%
C K	55.74	81.35
O K	7.85	8.60
Cu L	36.42	10.05
Totals	100.00	

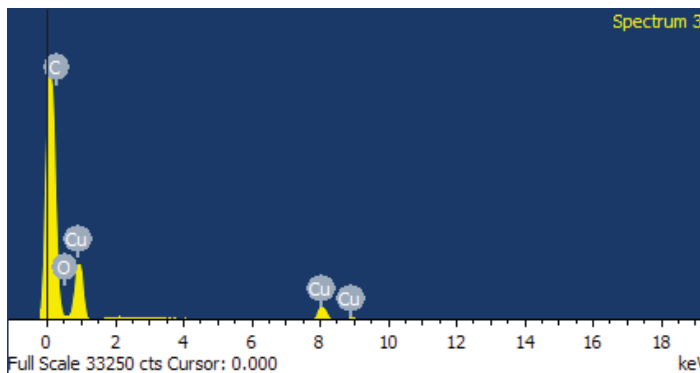
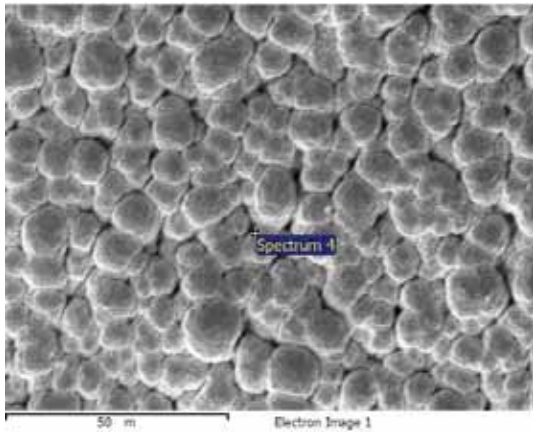


圖 4-19 添加 50ppm PEG 及 1ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之表面成分圖



Element	Weight%	Atomic%
C K	52.22	79.65
O K	7.67	8.79
Cu L	40.10	11.56
Totals	100.00	

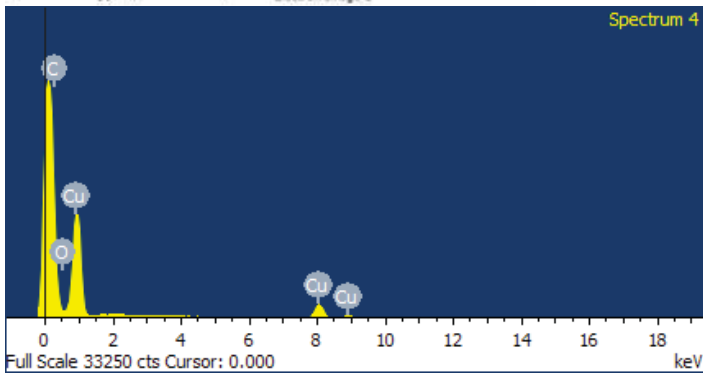
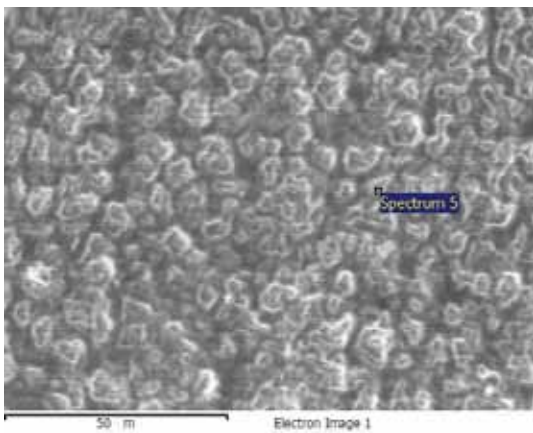


圖 4-20 添加 50ppm PEG 及 5ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之表面成分圖



Element	Weight%	Atomic%
C K	45.80	75.13
O K	8.75	10.77
Cu L	45.45	14.09
Totals	100.00	

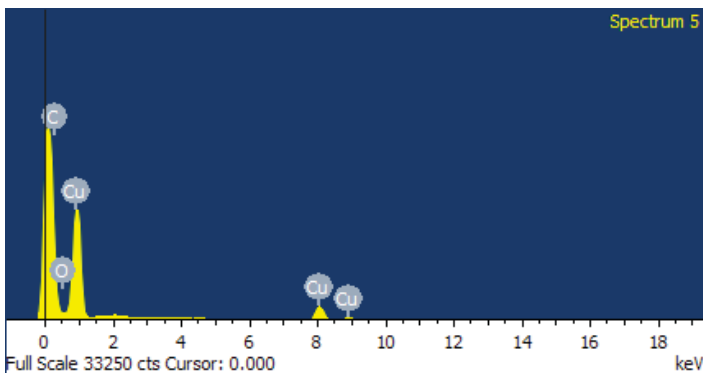
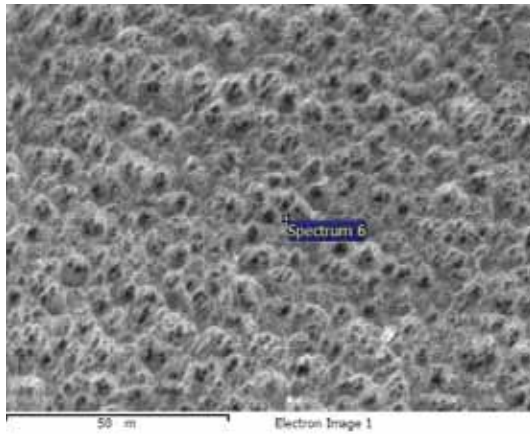


圖 4-21 添加 50ppm PEG 及 10ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之表面成分圖



Element	Weight%	Atomic%
C K	46.44	74.51
O K	10.25	12.35
Cu L	43.31	13.14
Totals	100.00	

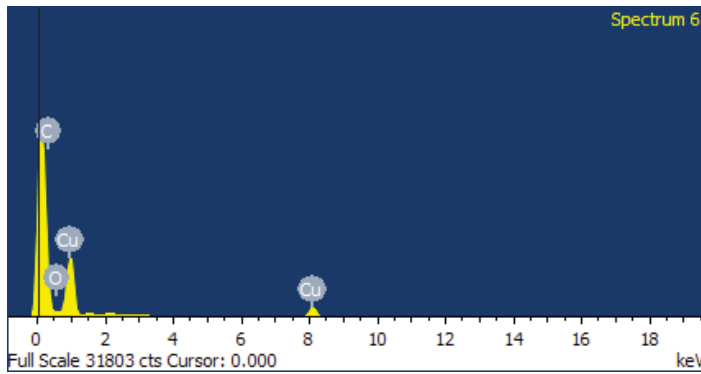
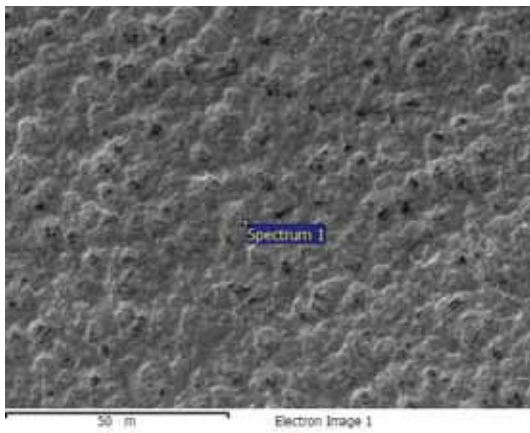


圖 4-22 添加 50ppm PEG 及 30ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之表面成分圖



Element	Weight%	Atomic%
C K	39.47	60.69
O K	25.16	29.04
Cu L	35.37	10.28
Totals	100.00	

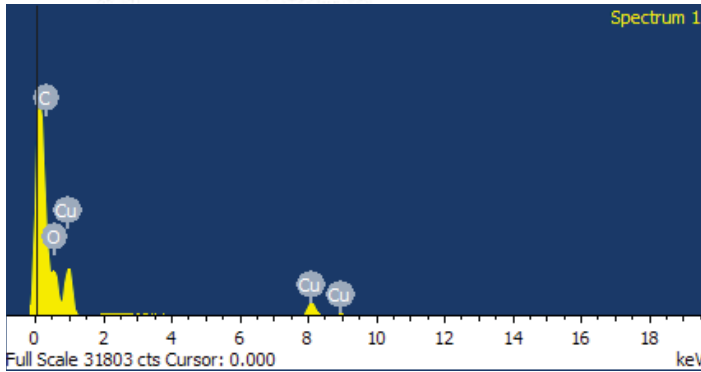


圖 4-23 添加 50ppm PEG 及 50ppm 1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之表面成分圖

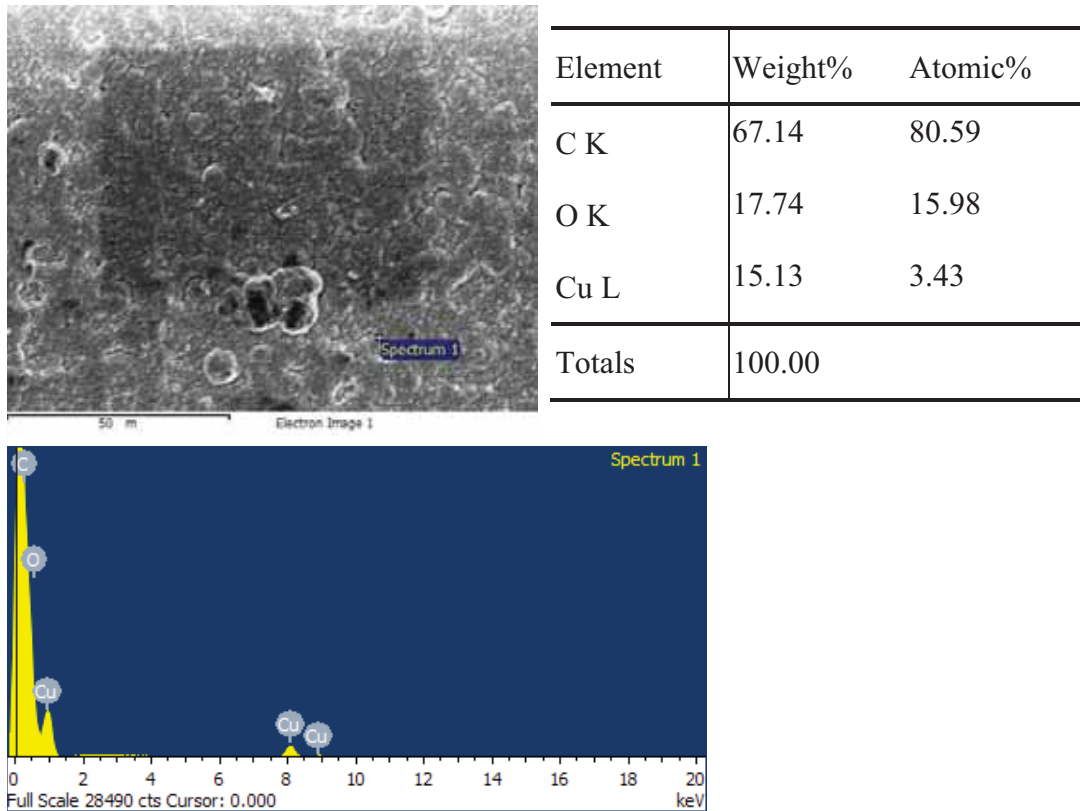


圖 4-24 添劑 50ppm PEG 及 75ppm1,10-菲繞啉之化學鍍銅層之表面成分圖

4.6 以交流阻抗光譜探討化學鍍液之析鍍機制

4.6.1 奈奎斯特圖 (Nyquist plot)

本實驗的系統模擬圖以RCL等效電路形式來表現，並刪去低頻處之後的擴散數值，僅以第一個半圓的一個反應步驟來模擬等效電路圖。高頻區與橫軸交點為溶液電阻 (R_s)，低頻區與橫軸交點為系統電阻 ($R_s + R_{ct}$)。扣除 R_s 即為電荷轉移電阻 (R_{ct})。其半圓代表電雙層電容 (C_{dl}) 與電荷轉移阻抗 (R_{ct}) 的並聯，表示電極表面有一個化學反應決定步驟及一個時間常數，可由Nyquist plot 求出電雙層電容值 (C_{dl})：

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega_{max} R_{ct}} \quad (3-15)$$

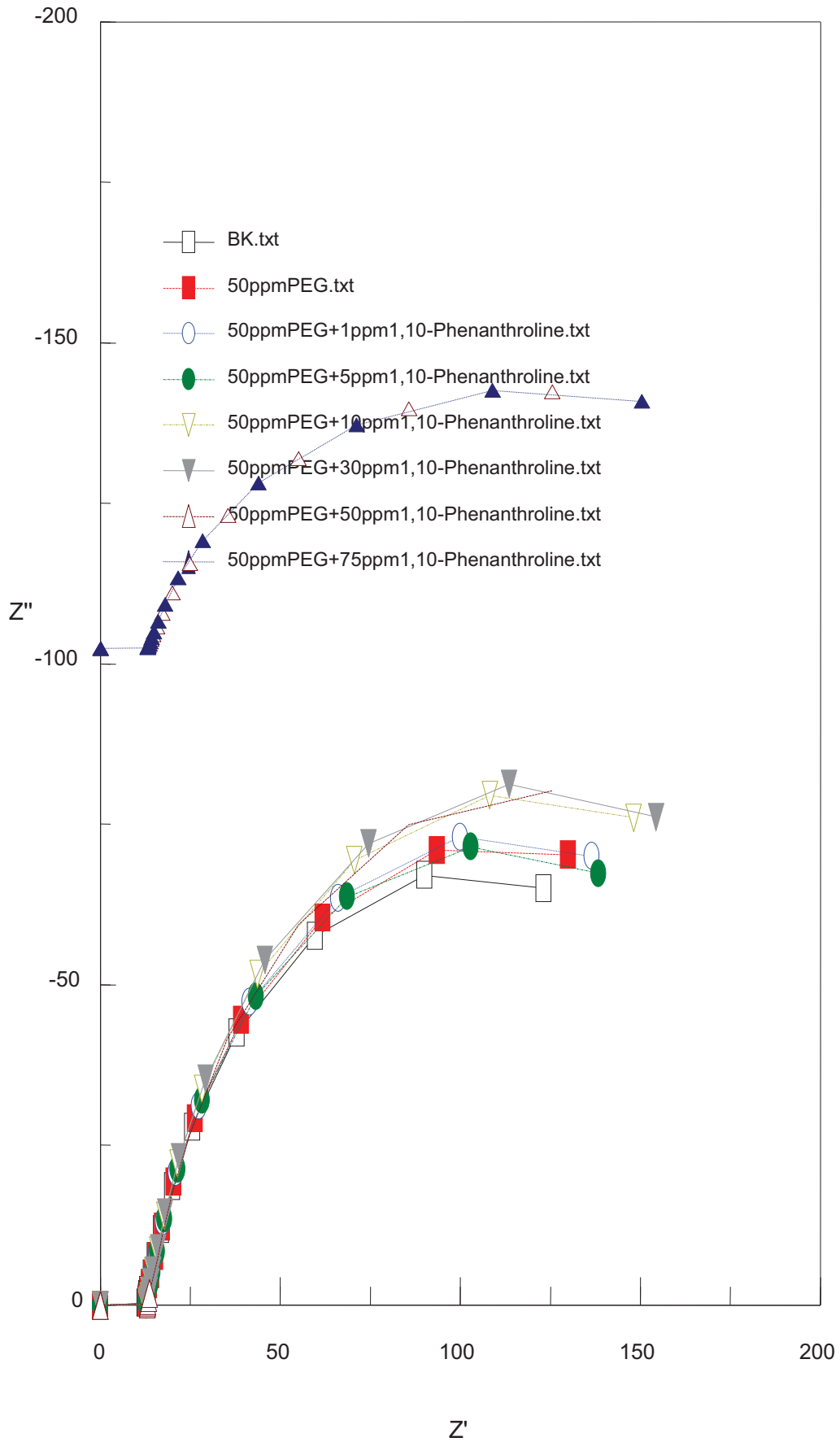


圖 4-25 添加 50ppm PEG 及不等量的 1,10-菲繞啉的化學鍍之奈奎斯特圖

表4-6 添加PEG及1,10-菲繞啉對化學鍍銅層之阻抗及電容之影響

添加劑1,10-菲繞啉 濃度(ppm)	溶液電阻 (R_s, Ω)	電荷轉移電阻 (R_{ct}, Ω)	電雙層電容 (C_{dl}, Ω)
不含任何添加劑	12.38	110.82	7.07
0	12.65	117.25	6.74
1	12.70	123.80	7.82
5	12.84	125.56	8.26
10	12.77	135.33	8.00
30	12.87	141.53	7.04
50	13.06	112.44	5.05
75	13.15	137.25	5.79

註：鍍液中已添加50ppm PEG

4.6.2 波特圖 (Bode plot)

波特圖是以總阻抗 $|Z|$ 與頻率 (f) 分別取對數所做的圖形，由圖4-26所示；高頻部分水平區域延伸至縱軸交點為溶液電阻 (R_s)，低頻部分水平區域延伸至縱軸交點為系統電阻 ($R_s + R_{ct}$)，扣除溶液電阻 (R_s) 即可求得電荷轉移電阻 (R_{ct}) 值，中頻區延伸至縱軸的交點可求得 $|Z|$ 。

$|Z|$ 與 C_{dl} 成倒數，故由此也可求得電雙層電容值：

$$(C_{dl}) = \frac{1}{|Z|} \quad (2-12)$$

但波特圖求得之 C_{dl} 較難獲得準確值，故一般採用以奈奎斯特圖 (Nyquist plot) 求得之數據。

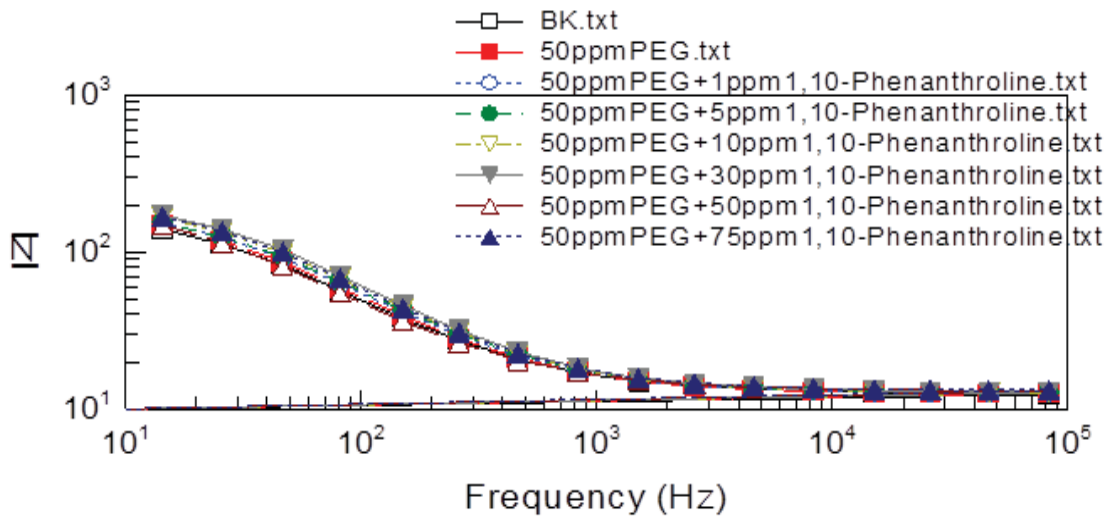


圖 4-26 添加 50ppm PEG 及 1,10-菲繞啉對化學鍍銅層之波特圖

4.6.3 等效電路模擬圖

等效電路模擬圖是由交流阻抗光譜數值來模擬更接近實際的等效電路模型，可觀察某特定一等效電路模型其誤差值，也可藉由分析軟體中的電路圖來模擬出最相近的數值。

圖 4-27~4-34 是不同濃度的添加劑對化學鍍銅的等效電路模擬圖，方格曲線是實驗值，綠色彎曲曲線是模擬後，在這裡只使用 R_s 、 R_{ct} 、 C_{dl} 等電路元件來做模擬形式，再觀察模擬後的誤差數值。

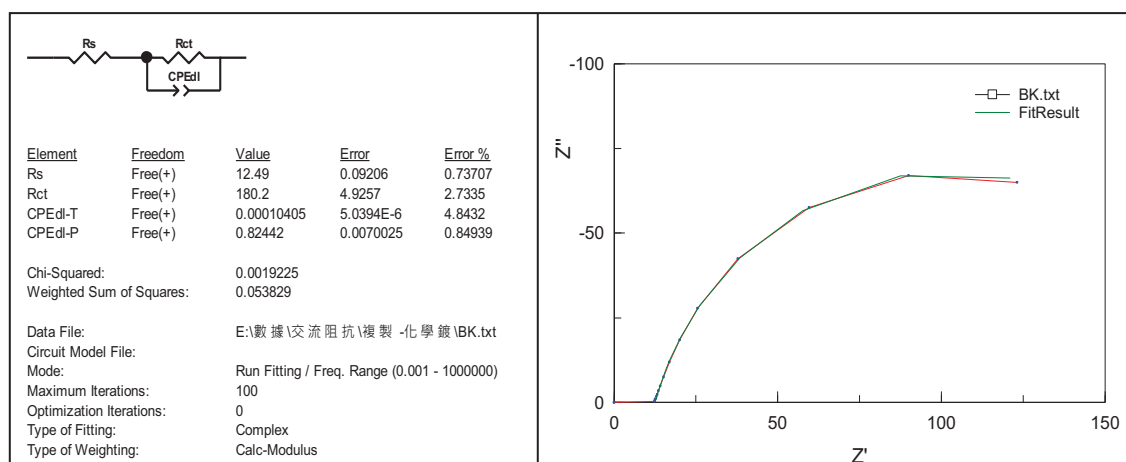


圖 4-27 不含加任何添加劑之等效電路模擬圖

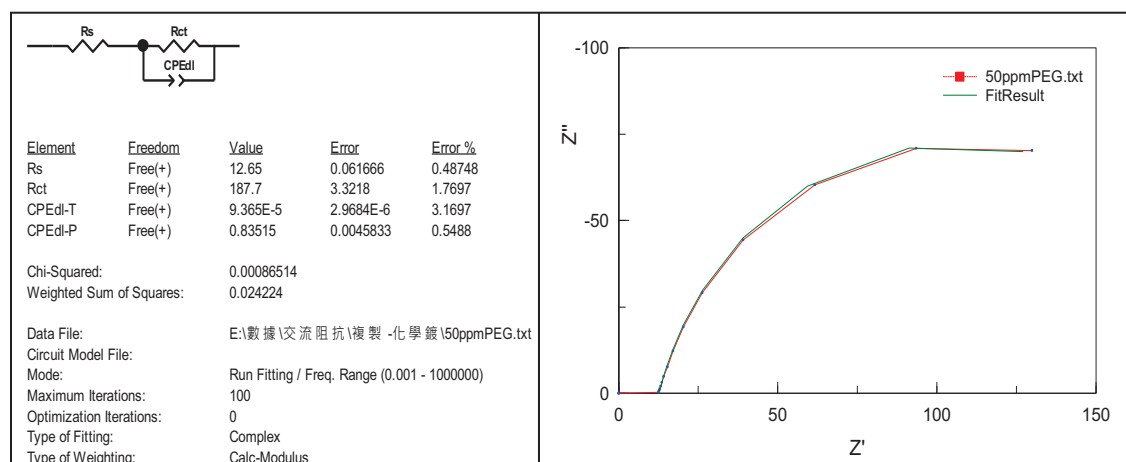


圖 4-28 添加 50ppm PEG 之等效電路模擬圖

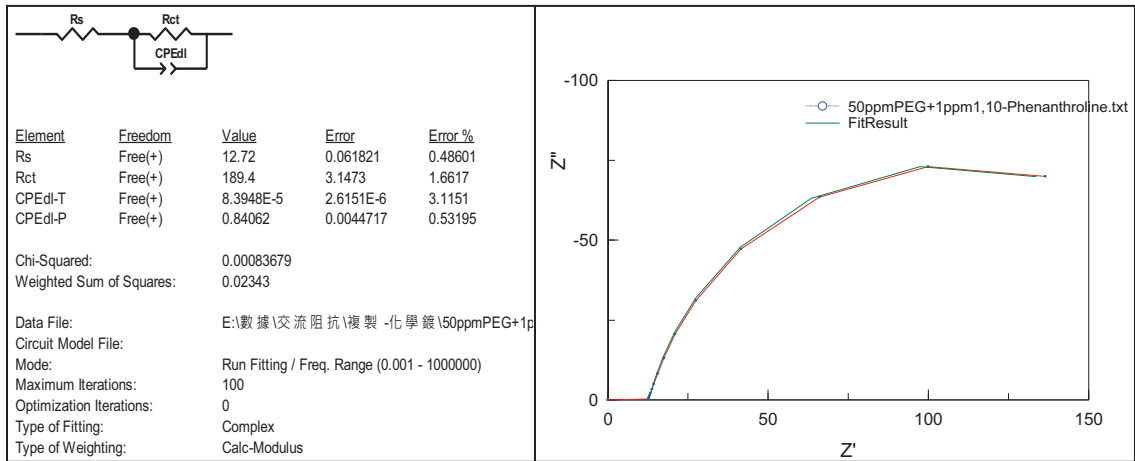


圖 4-29 添加 50ppm PEG 及 1ppm 1,10-菲繞啉之等效電路模擬圖

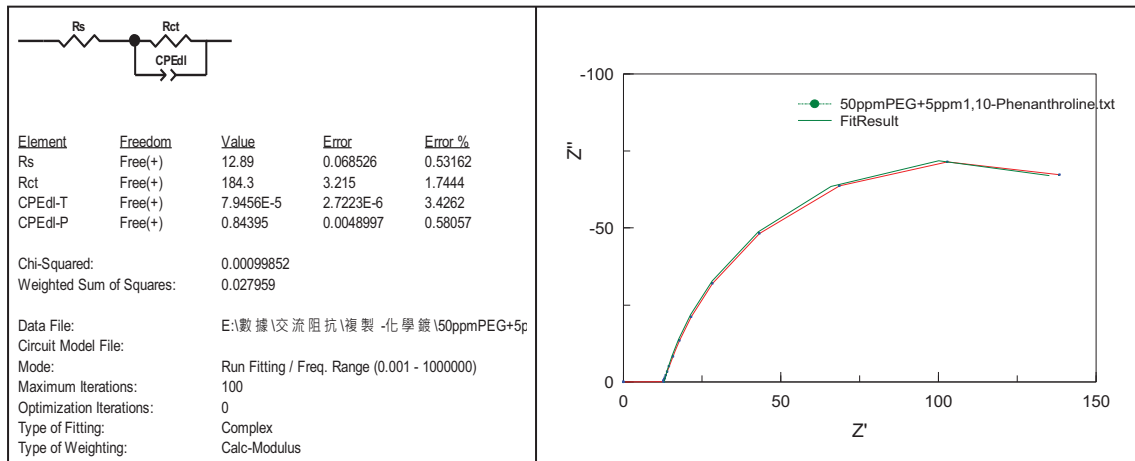


圖 4-30 添加 50ppm PEG 及 5ppm 1,10-菲繞啉之等效電路模擬圖

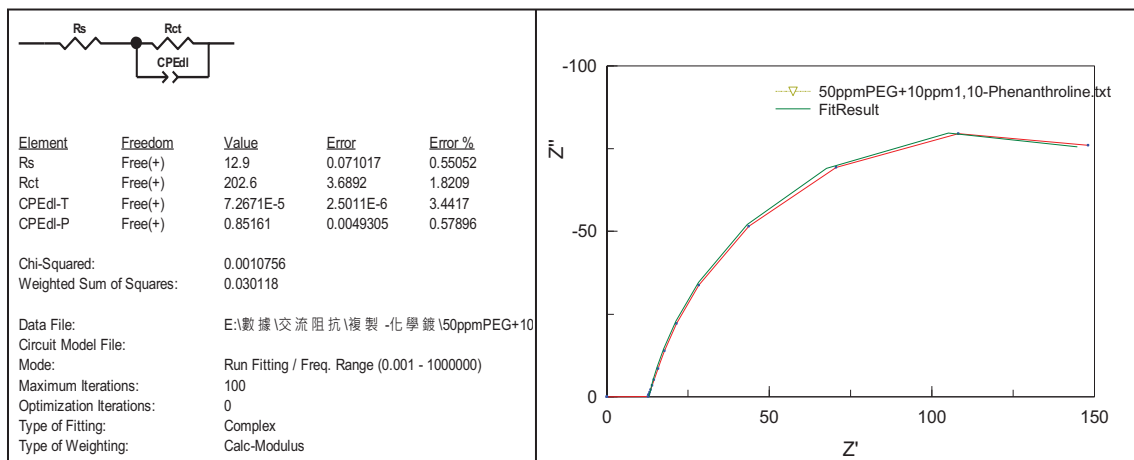


圖 4-31 添加 50ppm PEG 及 10ppm 1,10-菲繞啉之等效電路模擬圖

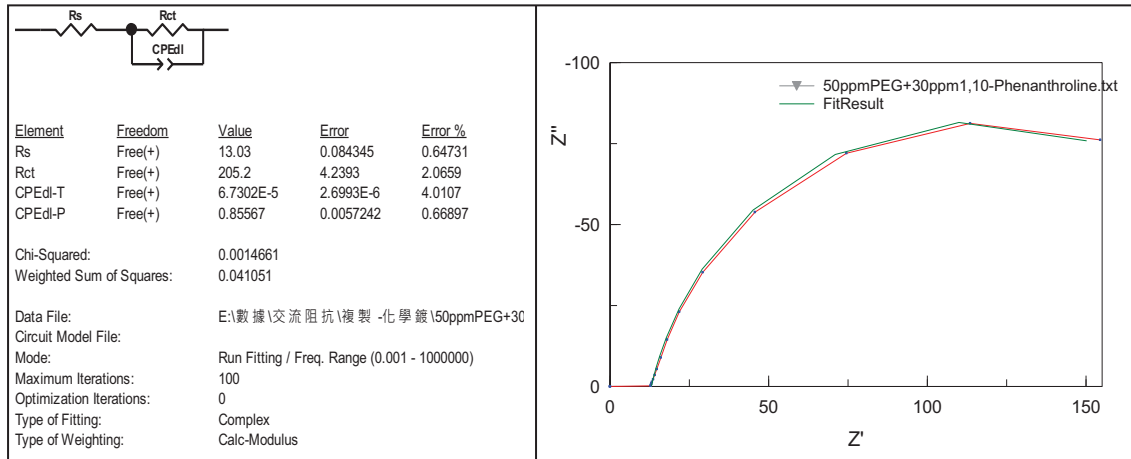


圖 4-32 添加 50ppm PEG 及 30ppm 1,10-菲繞啉之等效電路模擬圖

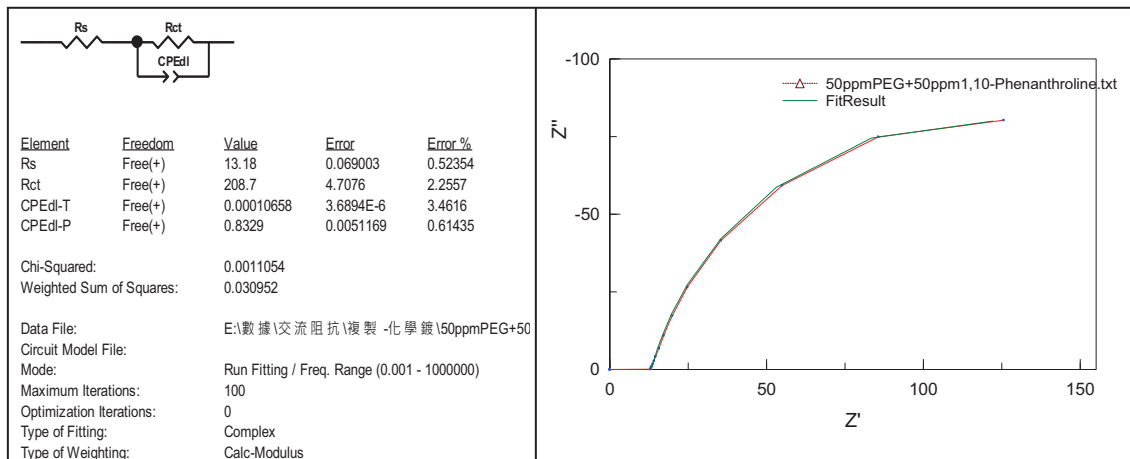


圖 4-33 添加 50ppm PEG 及 50ppm 1,10-菲繞啉之等效電路模擬圖

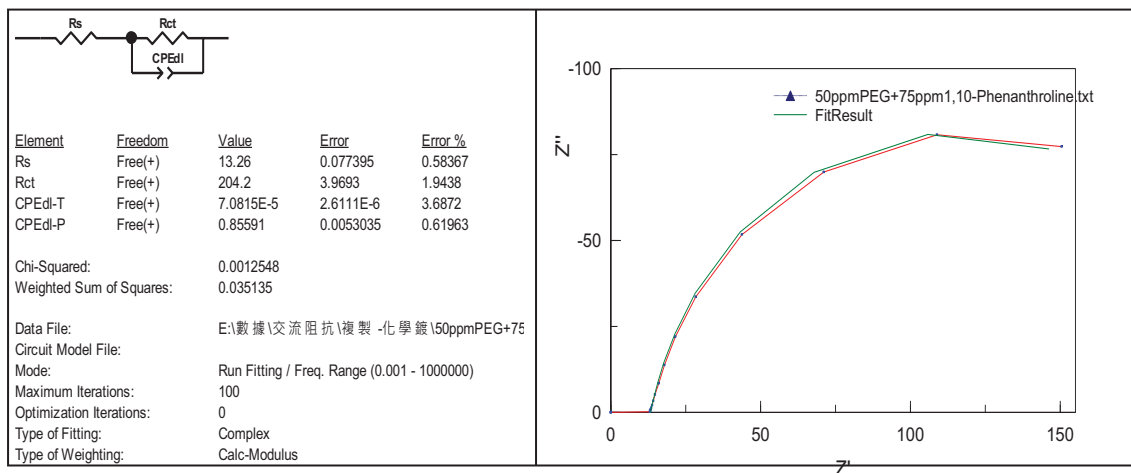


圖 4-34 添加 50ppm PEG 及 75ppm 1,10-菲繞啉之等效電路模擬圖

第五章 結論

本研究主要探討於化學鍍液中加入聚乙二醇(PEG)和1,10-Phenanthroline兩種添加劑，再利用SEM、XRD、EDS、四點探針及交流阻抗等儀器，分析鍍層並模擬化學鍍反應時會發生的反應機制，可得到下列幾點結論：

1. 由SEM觀察鍍層表面形態並量測膜厚後，發現其膜厚隨著濃度增加而增加，當濃度為30ppm1,10-菲繞啉時，鍍層表面產生了部分柱狀的型態。膜厚降低至 $3.32\ \mu\text{m}$ ，析鍍速率為 $6.64\ \mu\text{m/hr}$ ，由四點探針量測電阻為 $1.10\text{m}\Omega$ 。可發現，30ppm1,10-菲繞啉可得到較低的電阻及厚度均勻的鍍層。
2. 由X-ray粉末繞射儀分析結果發現，不同濃度下所得的樣品均有(111)、(200)和(220)三種特徵峰值，此三種特徵峰值皆屬於銅之特徵峰值。在1,10-菲繞啉濃度為30ppm時(220)之結構係數最大，晶粒會堆疊的較緻密，使其平整度提高，而得到良好的電阻率，為 $3.65\ \mu\Omega\text{-cm}$ 。
3. 由EIS的奈奎斯特圖研究化學銅析鍍，並以等效電路模擬圖檢視實驗值。可看出隨著添加劑濃度增加，溶液電阻和電荷轉移電阻皆為上升。
4. 由EDS發現當添加了50ppm PEG及10ppm1,10-菲繞啉時的銅元素重量百分比為45.45%，30ppm1,10-菲繞啉時重量百分比為43.31%，都是非常高的銅含量。
5. 由百格刀試驗得知添加50ppm PEG及30ppm1,10-菲繞啉的化學鍍銅之FR-4試片附著力最良好。

參考文獻

1. C.A.Deckert. "Electroless Copper Plating A Review: Part 1", *Plating and Surface Finishing*, Vol.82,Iss.2, 1995, pp. 48.
2. 蘇勇誌，平整劑與加速劑在印刷電路板製程中對填孔電鍍的影響，國立雲林科技大學，碩士論文，民國92年。
3. 陳宗興編著，印刷電路板技術與品質管理，大行出版社，民國84年。
4. 林水春，印刷電路板設計與製作，全華科技圖書股份有限公司，民國73年。
5. 方宏達，觸媒對印刷電路板在裂解過程中催化作用之研究，國立中山大學環境工程研究所，碩士論文，民國90年。
6. 林定皓編著，印刷電路版簡介·入門篇，台灣電路板協會，民國94年。
7. 白蓉生，96年電路板採購及品檢手冊，電路板資訊，民國85年。
8. 鄭名峯，PCB 用環氧樹脂組成物之填料效應研究，國立臺灣科技大學高分子工程研究所，碩士論文，民國95年。
9. 葉茂祥，表面裝著技術，尖端電子SMT技術，松祿文化事業股份有限公司，民國89年。
10. 賴耿陽譯著，環氧樹脂應用實務，復漢出版社，民國75年。
11. 林定皓編著，硬式電路板材料簡介，台灣電路板協會，民國96年。
12. J. R. Lloyd, and J. J. Clement, "Electromigration in copper conductors", *Thin Solid Films*, Vol. 262, 1995, pp. 135-141.
13. Yosi Shacham-Diamand, Sevgey Lopatin, "Integrated electroless metallization for ULSI", *Electrochimica Acta*, Vol. 44, 1999.
14. C. Lassen, "Printed Circuit Fabrication", Vol. 20, No. 4, 1997, pp. 38.
15. R. Solanki, and B. Pathangey, "Atomic layer deposition of copper seed layer", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 3, No.10, 2000, pp. 479-480.
16. 莊達人，VLSI製造技術，高立圖書出版，第3639~3649頁，民國91年。

17. 馮明憲，戴寶通，張世杰，交通大學材料所，碩士論文，民國89年。
18. E. C. Cooney III, D. C. Strippe, and J. W. Korejwa, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 18, 2000, pp. 1550.
19. D. Carl, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, 1999, pp. 3248.
20. 胡傳炘編著，表面處理手冊，北京公藝大學出版社，民國92年。
21. 熊楚強、王月編著，電化學，文京圖書有限公司，民國85年。
22. 顏銘瑤，“IC系統封裝之銅金屬化技術的現況與未來”，*化工技術*，第14卷，第9期，民國95年，第100~113頁。
23. 吳詩傑，以3-苯甲醯-2-硫醇丙磺酸鈉添加劑用於酸性鍍銅系統之研究，私立明新科技大學，碩士論文，民國95年。
24. H.Narcus, *Metal Finishing*, 45, 64 (1947)
25. A.E. Carhill, *AES Pro.* 44, 130
26. R.J. Zabliski, *U.S. Patent* 3,672,938, (June 27, 1972)
27. H. Narcus, *Metal Finishing*, vol. 45 1947, pp. 64.
28. H. Oita, M. Matsuoka and C. Iwakura, “Deposition rate and morphology of electroless copper film from solutions containing 2,2'-dipyridyl”, *Electrochimica Acta*, Vol. 42, No. 9, 1997, pp. 1435-1400.
29. W.H. Lin and H.F. Chang, “Effect of chelating agents on structure of electroless copper coating on alumina powder”, *Surface and Coatings Technology*, No. 107, 1997, pp. 48~54.
30. Y.S. Diamand and V.M. Dubin, “Copper electroless deposition technology for ultra-large-scale-integration (ULSI) metallization”, *Microelectronic Engineering*, No. 33, 1997, pp. 7-58.
31. D.R. Crow, “Principles and Applications of Electrochemistry”, Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman & Hall, 1944.

32. Y.S.Dimand and S.Lopatin, "High aspect ratio quarter-micron electroless copper integrated technology", *Microelectronic Engineering*, Vol.37,No.38,1997,pp.77-88.
33. D.T.Hsu, F.G.Shi, S.Lopatin, Y.S.Dimand, B.Zhao, M.Brongo and P.K.Vasudv, "Elestroless copper deposition solution induced chemical changes in low-kflurinated dielectrics", *Materials Science in Semiconductor Processing*, No 2,1999,pp. 19-22
34. Pei-Chi Yen, "Improved ABS plastic activating treatment for electroless copper plating", *Polymer Communications*,Vol.36,No.17,1995,pp.3399-3400.
35. 蔡明蒔,"半導體製程中銅電鍍技術之製程及設備", *電子期刊*,4月號,1999,pp. 155-161.
36. 方景禮,化學鍍銅添加劑, *金屬表面技術雜誌*,第161期,第365-395頁。
37. J. F. Silvain, J. Chazelas and S. Trombert, "Copper electroless deposition on NiTi shape memory ally:an XPS study of Sn-Pd-Cu growth", *Applied Surface Science*, No. 153, 2000, pp. 211-217.
38. Lina Xu, Kaichang Zhou, Hongfei Xu, Haiqian Zhang, Lan Huang, Jianhui Liao, Aiqun Xu, Ning Gu, Haoying Shen and Juzheng Liu, "Copper thin coating deposition on natural pollen particales", *Applied Surface Science*, No. 183, 2001, pp. 58-61.
39. V. W. L. Lim, E. T. Kang and K. G. Neoh, "Electroless plating of palladium and copper on polypyrrole films", *Synthetic Metals*, No. 123, 2001, pp. 107-115.
40. 洪愛娜,化學鍍銅簡介, *電路板會刊*,第十期,2000,第32-36頁。
41. 陳元慶、張縈女、王振豐,利用次磷酸鹽作為還原劑的無電解銅鍍液成份及其鍍層特性之研究, *表面技術研討會論文集*,2002。
42. 林漢棠,以交流阻抗技術研究有機與鋅粉塗料之行為, *雲林科技大學工業工*

- 程研究所，碩士論文，民國90年。
43. 歐陽恩仕，球磨與鈦之添加對LiMnO₂導電及電化學機構之探討，國立成功大學，碩士論文，民國96年。
44. A. J. Bard, *Electroanalytical Chemistry A Series Of Advances*, Vol. 4, 1970, Marcel Dekker, USA.
45. J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems", 1987, John Wiley & Sons, Canada.
46. 陳虹姩，2-mercaptobenzothiazole和碘化鉀對化學銅析鍍的影響，國立臺北科技大學，碩士論文，民國95年。
47. 陳毓祐，以1,10-phenanthroline添加劑用於酸性鍍銅系統之研究，私立明新科技大學，碩士論文，民國98年。
48. 陳瑜芳，探討硫代硫酸鈉添加劑對FR-4基板鍍層附著力之影響，私立明新科技大學，碩士論文，民國99年。
49. 陳慧璇，硫-鈹系統直接電鍍機構之研究，國立清華大學化學工程學系，碩士論文，民國89年。
50. 許健興，波形參數對通孔鍍銅之影響，逢甲大學材料與製造工程化學工程研究所，碩士論文，民國93年。
51. 李驊登，掃描式電子顯微鏡之原理及功能(上)，科儀新知，第11卷，第一期，第44~50頁，民國78年。
52. 李驊登，掃描式電子顯微鏡之原理及功能(下)，科儀新知，第11卷，第二期，第50~62頁，民國78年。

明新科技大學 104 年度校內專題研究計畫 運用於教學成果記錄表

計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 個人型 <input type="checkbox"/> 整合型 <input type="checkbox"/> 任務導向型		計畫編號	MUST-104 化材-7	
計畫名稱	探討化學鍍液中添加 1,10-菲繞啉對鍍層之影響				
計畫主持人 資料	姓名	梁世明		職稱	副教授
	學院	工學院		系所	化材系
聘用助理	系科班級	學號	姓名	聘僱起訖時間	工作內容
融入課程	開課班級	課程名稱		修課人數	課程內容概述
指導專題或碩士 論文	指導班級	專題(論文)名稱		分組人數	專題(論文)內容概述
指導學生參與活 動或競賽	活動或競賽名稱			參與人數	活動或競賽成果概述
製作教材與教具	教材與教具名稱			教材與教具概述	
其他促進教學之 成果說明					

明新科技大學 校內專題研究計畫 成果報告

探討化學鍍液中添加 1,10-菲繞啉對鍍層之影響

梁世明

一〇四年度

