

# 中華民國第 62 屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

---

高級中等學校組 化學科

佳作

050207

甲基磺酸銅的合成與先進封裝的電鍍應用

學校名稱：國立竹東高級中學

作者： 高二 賴冠丞 高二 陳芊妤 高二 陳芷渝	指導老師： 林怡姝
-----------------------------------	--------------

關鍵詞：甲基磺酸銅、銅電鍍、銅柱凸塊

## 摘要

甲基磺酸銅比硫酸銅的溶解度更高，適合用於高速銅電鍍，並應用於 3D IC 的 TSV 和先進封裝的 TIV 銅電鍍。先進封裝除了 TIV 製程外，若想要同時電鍍不同尺寸的銅柱凸塊，並維持均勻性則是另一個挑戰。本研究改良甲基磺酸銅合成方法，並將其再結晶，得到高純度的甲基磺酸銅晶體。以合成的甲基磺酸銅為原料，配製成電鍍液，並探討不同直徑的銅柱凸塊沉積，達到高度差小於 2% 的均勻銅柱凸塊。

## 壹、研究動機

近年來新聞媒體和報章雜誌不斷報導，未來科技發展著重於電動車、5G 通訊和 AI 人工智慧等等，這些高科技皆需要半導體晶圓，未來晶圓的需求將不斷提高。然而台灣的半導體科技是非常重要的產業，不管在高階晶片和市占率，皆獨霸全球，台灣儼然是一個矽晶圓島，必須不斷的創新與研發，才能持續保持領先地位。金屬銅具有良好的導電與導熱性質，是一個很好的材料，然而銅會擴散至矽晶內，影響到電性，所以半導體製程一直使用鋁蝕刻製成。直到 1997 年 IBM 開發阻擋層(barrier layer)，阻擋銅擴散進入矽晶圓內，用電鍍方法，加入添加劑控制填孔與平整，將銅電鍍到晶圓上，搭配低介電係數(low k)材料取代二氧化矽。由於銅的低電阻特性，使得讓銅製程在 0.13 微米以下，取代鋁蝕刻製程成為主流。前段製程(FEOL, Front End of line)朝微小化的發展，微小化可使單位面積內有更多元件，但也造成一個連接的問題。單位面積連接點變多，原本的封裝技術(簡稱後段製程, BEOL, Back End of line)無法達到高密度的要求，所以先進封裝就是高密度和微小化封裝的進階製程。

傳統封裝在電鍍銅上，使用銅柱凸塊(Cu pillar bump)和重佈線層(RDL, Redistribution Layer)的結構(如圖 1-1 所示)。銅柱凸塊在覆晶封裝晶片的表面製作焊接凸塊，使其具備導電、導熱和抗電子遷移能力的功能。不同於傳統的錫錫凸塊，每個散熱銅柱凸塊就如同微尺寸的固態熱泵，可整合成標準覆晶封裝的一部份，並與電性凸塊結合(用於電源、接地和訊號)。這種技術提供電子產品新的散熱功能，如同電晶體、電阻和電容整合到電路設計之中。重佈線層製程(RDL)是先在晶圓上塗佈一層光阻，再以曝光顯影的方式定義新的導線圖案，接下來再利用電鍍和蝕刻技術製作新的金屬導線，以連結原設計的 IC 線路接點位置(I/O pad)，透過金屬新的佈線和銅柱凸塊來改變其接點位置，使 IC 能應用於不同的元件模組。其結構包含可與銅柱凸塊連接的大直徑金屬墊(Pad)和連接線路的細金屬線(line)。前段製程在 28 奈米以下，又引

進微銅柱凸塊( $\mu$ -bump)，傳統銅柱凸塊直徑約 50~100 微米，而微銅柱凸塊直徑 10~25 微米，這才提升單位面積接點位置數量。

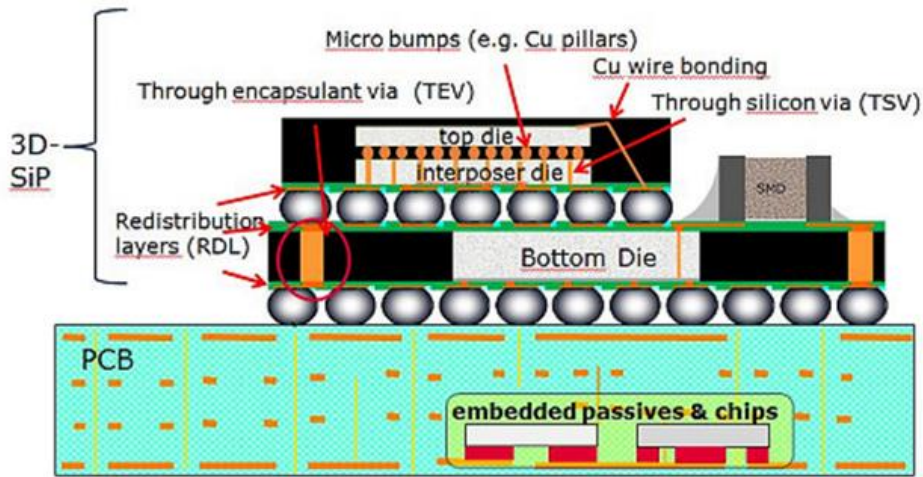


圖 1-1 封裝結構示意圖<sup>9</sup>

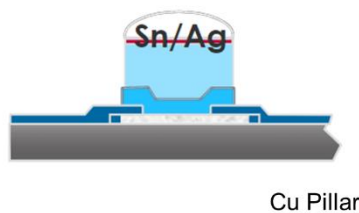


圖 1-2 銅柱凸塊結構圖<sup>10</sup>(左)

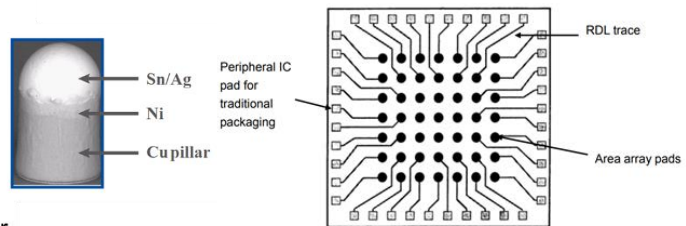


圖 1-3 重佈線層上視圖<sup>1</sup>(右)

先進封裝包含了 CoWoS(Chip-on-Wafer-on-Substrate)和 InFO(Integrated Fan-out)，除了使用傳統銅柱凸塊、微銅柱凸塊和重佈線層外，在 InFO-PoP(Package-on-Package)中，引進了 TIV(through-InFO-Vias)結構(如圖 1-4 所示)，它將 DRAM 連接到金屬層，讓整個元件包含了邏輯(Logic)和 DRAM，使元件薄型化(smaller thickness)、訊號傳遞速度提升(high performance)、低耗能(low power consumption)和降低製造成本，使產品商品化。TIV 實際上就是一個大的銅柱，直徑約 200 微米，高度約 200 微米，這樣的結構要從深洞(via)中，沉積銅是相當耗時。其原因在於受限於銅離子的質傳(mass transfer)，所以銅濃度直接影響到電鍍速率。先進封裝需連接不同部分單元，不同單元需要接不同直徑的銅柱凸塊，而不同直徑的銅柱凸塊因電流分佈(current distribution)

不同，使得銅柱沉積高度不同，一般直徑小的銅柱沉積高度會比較高，但半導體製程最重均勻性，同時沉積不同直徑銅柱凸塊雖然可以減少製程複雜性，但控制沉積到相同高度卻是必須克服的難題<sup>2</sup>。

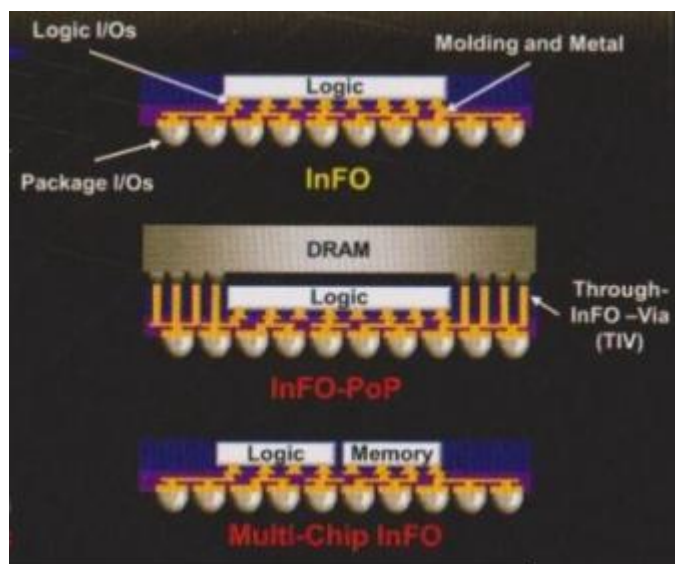


圖 1-4 先進封裝結構圖<sup>11</sup>

在國中理化與高中基礎化學曾經學過電解與電鍍，其中課本舉的電鍍例子，就是銅電鍍反應，這與半導體的銅電鍍相關。欲藉由此學習過程，能對電鍍相關知識深入了解與產業實際應用相結合。五水硫酸銅( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )的溶解度在  $30^\circ\text{C}$  時為 37.8 克，換算成銅離子濃度約為 82.8 克/升。常用的電鍍銅溶液是硫酸銅溶液，雖然硫酸銅室溫溶解度為每升 80 克銅離子，但因為電鍍液需要加硫酸以提高導電度，根據硫酸根離子的同離子效應，一般銅離子的濃度為每升 50 克，若銅濃度再高，會導致硫酸銅結晶析出，因此也限制了銅在深孔的電鍍速率。如何提高銅的電鍍速度，便成為一個研究重點。文獻中使用甲基磺酸銅(copper methanesulfonate)取代硫酸銅<sup>3-5</sup>，增加銅離子的質傳，因而提高銅電鍍速率，並應用於 TSV(through silicon via)<sup>6</sup>和 TIV 高速銅電鍍。甲基磺酸銅在室溫溶解度較硫酸銅高，銅離子濃度大於 130 克/升，此種高銅電鍍液適合用於高速銅電鍍，本研究欲探討這類的電鍍液，是否可以控制不同直徑的銅柱凸塊的沉積高度。

## 貳、研究目的

甲基磺酸銅(CAS:54253-62-2)結構如圖 2-1 所示，其分子包含了一個銅離子( $\text{Cu}^{2+}$ )和兩個甲基磺酸根；甲基磺酸(MSA, methanesulfonic acid)結構式與硫酸結構式類似，差別在於硫酸的一個羥基(hydroxy)換成一個甲基(methyl)，所以它是一個單質子酸。市售甲基磺酸銅一公斤標價 105 元美金，配成銅濃度 90 克/升電鍍液，需使用 360 克甲基磺酸銅，以及 37.8 元美金，此價格很難商品化，所以本計畫朝向自己合成甲基磺酸銅。文獻中使用雙氧水將銅粉氧化成銅離子，再與甲基磺酸形成甲基磺酸銅<sup>7</sup>，此為氧化還原反應，放出相當多的熱，且雙氧水需緩慢加入，有耗時甚久、不容易控制及雙氧水殘留的問題。殘留的雙氧水在電鍍酸性溶液中，會與晶片上銅的晶種層(seed layer)，進行自發反應，造成缺陷。甲基磺酸為一種酸，化學課曾學過酸鹼反應，想嘗試用酸鹼反應來合成甲基磺酸銅。鹼性銅有氫氧化銅( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )和碳酸銅( $\text{CuCO}_3$ )，本計畫選用碳酸銅與甲基磺酸反應，來合成甲基磺酸銅。

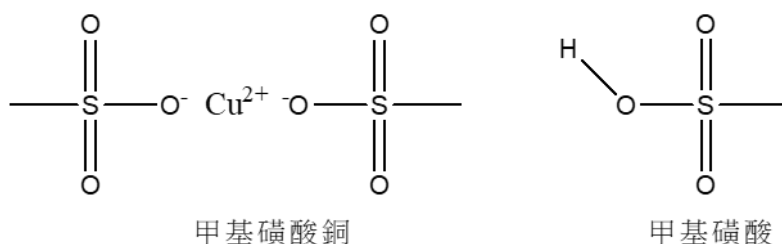


圖 2-1 甲基磺酸銅和甲基磺酸結構式

甲基磺酸銅在電鍍上的應用，本計畫選用市售不同直徑的結構(如圖 2-2 所示)，孔洞直徑分別為 20  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ ，光阻厚度 40  $\mu\text{m}$ ，矩列型結構，底部已有銅的晶種層。電鍍液除了甲基磺酸銅之外，還加入甲基磺酸和鹽酸，形成電鍍母液(VMS, virgin mother solution)，銅離子濃度 90 g/L、甲基磺酸濃度 50 g/L 和氯離子濃度 50 mg/L。添加劑選用商品化的加速劑(簡稱添加劑 A)、抑制劑(簡稱添加劑 S)和平整劑(簡稱添加劑 L)，藉由調整不同濃度的添加劑比例，以控制不同直徑銅柱凸塊的沉積速率，使高度達到相同。因此本計畫之目的，分別為：

一、使用碳酸銅合成甲基磺酸銅。

二、使用甲基磺酸銅的電鍍液，藉由電鍍在不同直徑孔的銅柱凸塊，得到高度均勻的銅柱凸塊。

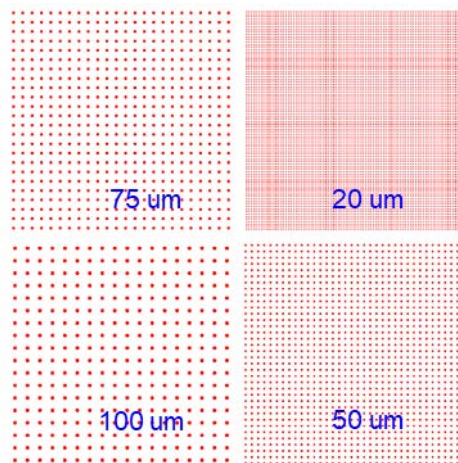


圖 2-2 不同直徑孔洞的結構圖

## 參、研究設備及器材

### 一、藥品

甲基磺酸(methanesulfonic acid, 70 wt.%, Sigma-Aldrich)，鹼式碳酸銅( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , copper(II) carbonate basic, > 95 %, Sigma-Aldrich, 陸昌化工)，鹽酸(HCl, 36% Merck)，銅添加劑 A，銅添加劑 S，銅添加劑 L，剝膜液(SPS-200)。




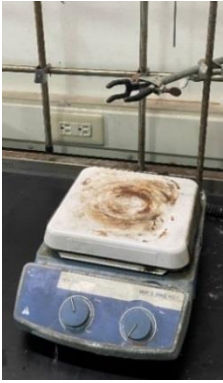

### 二、器材

2L 三頸反應瓶，攪拌子，迴流管，燒瓶，燒杯，量筒，定量瓶，分液漏斗，磁漏斗，濾紙，蒸餾管，溫度計，定量吸管，打氣機，2L 電鍍槽(Yamamoto)，玻璃加熱棒(100 W)，電鍍支架板，磷銅片，銅箔，導電銅膠帶，絕緣膠帶，鑷子，鱷魚夾導線，鑽石刀，12 吋晶圓 (BTP4C, IMAT Inc.)，吹風機，三用電表，溫控器，超音波震盪器。

### 三、設備

電源供應器(DP-3003N)，電子秤，乾燥皿，加熱板，無油式幫浦，雷射掃描顯微鏡(LSM, Laser Scanning Microscopy, VK-X200, Keyence)，核磁共振光譜儀(NMR, Varian Unity Inova-400 MHz)。

表 3-1 實驗設備

		
電源供應器(DP-3003N)	電子秤	乾燥皿
		
加熱板	無油式幫浦	



## 肆、研究過程或方法

### 一、甲基磺酸銅合成

取 240 克(1.0 莫耳)的鹼式碳酸銅(含一個結晶水，式量：239.11)，置於 2L 的反應瓶中，加入去離子水 900 毫升，放入攪拌子，反應瓶加裝迴流管和溫度計。將整個裝置置於冰浴盆內並固定。取 70% 甲基磺酸(式量：96.11)585 克(4.26 莫耳，4.2 當量)，置於分液漏斗內，並接到反應瓶上。慢慢滴入甲基磺酸，並注意反應瓶內的溫度，溫度控制在 50°C 以下，直到全部的甲基磺酸全部滴入反應瓶內，流程如圖 4-1 所示。加完之後，移除冰浴盆，開始加熱到 70°C，持溫 30 分鐘後，反應結束，得到甲基磺酸銅的水溶液。

將甲基磺酸銅水溶液，以濾紙過濾到燒瓶內，並用減壓蒸餾裝置，將大部分水移除。濃縮後的溶液回溫後，便會有晶體產生，使用磁漏斗和濾紙收集晶體，並用吹風機風乾，可得再結晶過的甲基磺酸銅晶體。

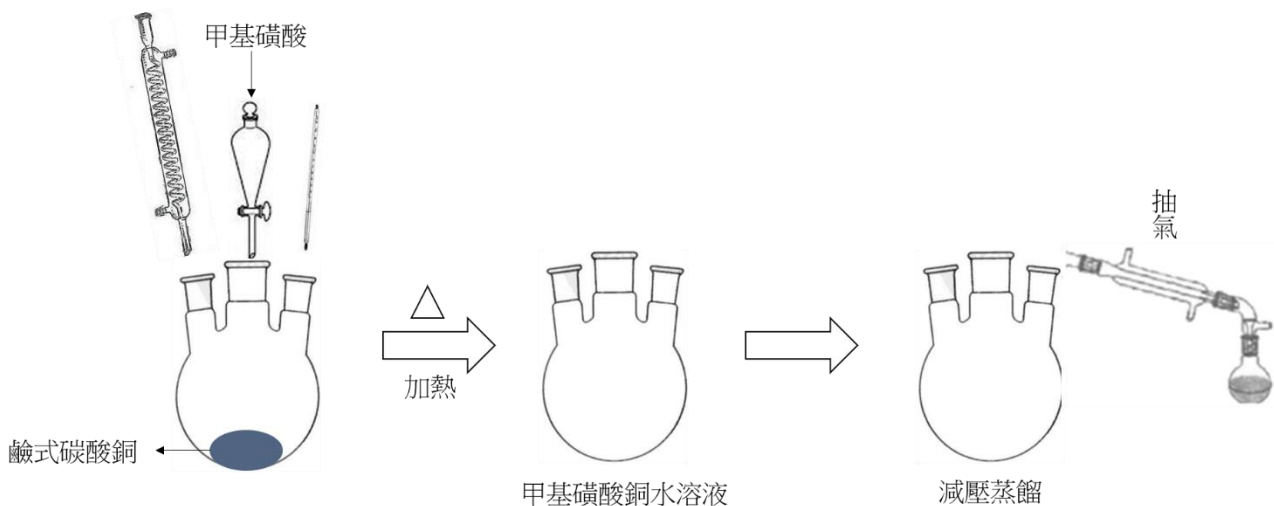


圖 4-1 甲基磺酸銅合成流程示意圖

### 二、電鍍實驗(如圖 4-2 所示)

#### (一)電鍍母液

取 718.6 克的甲基磺酸銅置於 2 公升的定量瓶中，加入 1.1 公升的去離子水，待晶體完全溶解後，加入 142.8 克的甲基磺酸和 5 克 2% 的鹽酸，補去離子水到 2 公升的標線，並混合均勻。

#### (二)晶圓切片(coupon wafer)製備



將 12 吋晶圓，依裸晶圖案(die pattern)大小，用鑽石刀先刻畫出切線，再用牙籤支撐，裂片成 3x3 cm<sup>2</sup>的晶圓切片。每個 3x3 cm<sup>2</sup> 晶圓切片的四周，用刀片刮除 2 mm 寬的光阻，預留連接導電銅膠帶的位置。

### (三)陰極板裝置

取銅箔裁切成 5.6x15.0 cm<sup>2</sup> 長方形，長方形左上及右上各裁切掉 2.5x7.0 cm<sup>2</sup> 的長方形，形成凸字形，將凸型的銅箔置於壓克力支架上，銅箔下方留 4.8x4.8 cm<sup>2</sup> 的正方形(貼晶片用)及上方 0.6x3.0 cm<sup>2</sup>的銅表面(連接導線用)，其餘的用絕緣膠帶固定及密封，完成晶片載體。將已刮邊的晶圓切片置於方形銅箔中央，四邊用導電銅膠帶黏貼後，再用絕緣膠帶完全密封，只留下欲電鍍區域，約 2.4x2.5 cm<sup>2</sup>，實際測量後記錄；晶圓的種子銅層表面覆蓋光阻，只有欲鍍銅柱凸塊區域表面上沒有光阻，開口率即為欲鍍面積所占總面積的百分比，此晶圓的開口率為 5.1%。電流密度單位 ASD(Amp/dm<sup>2</sup>)，5 ASD 的電流為 (長 x 寬) x 5.1% x 5/100 單位安培，再乘以 1000 為毫安培，約為 15.3 毫安培。

### (四)電鍍流程

將 1.6 公升電鍍母液置於電鍍槽中，分別加入添加劑 A、添加劑 S 和添加劑 L，開啟打氣機，用氣泡擾動來均勻電鍍液，溫度控制在 30°C。將磷銅板插入陽極製具中，電源供應器的正極連接三用電表，再連接陽極的磷銅片，完成電鍍前準備。將已貼好晶圓切片的電鍍支撐架，置於 0.7% 甲基磺酸水溶液中，減壓將孔洞內的空氣抽出，直到孔洞內的氣泡不再冒出。洩壓後，將電鍍支撐架移到超音波震盪器中，直到確認孔洞中已無空氣殘留，若有殘留氣泡，重複減壓抽氣的步驟。

將已趕泡好的電鍍支撐架置於電鍍槽中，連接電源供應器的負極，浸泡 30 秒後開啟電源。以定電流方式開始電鍍，調整電流值到設定值，電鍍 818 秒後關閉電源。取出電鍍支撐架並置於去離子水中，取出後吹乾 1 分鐘，取出已鍍好之晶圓切片。吹乾後，用夾子固定晶圓切片，面朝下，置於有剝膜液的燒杯中，用攪拌子攪拌，直到藍色的光阻脫落，再將晶圓切片用水沖後，泡入去離子水中，取出吹乾。用雷射掃描顯微鏡觀察電鍍結果，量測位置為每種陣列的中央銅柱凸塊。

### (五)電鍍實驗

1. 電鍍實驗一：電鍍添加劑 A/S/L = 10 / 2 / 2 ，添加量分別為 16.0 / 3.2 / 3.2 mL ；  
電鍍面積為  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  ，電流為 15.9 mA 。
2. 電鍍實驗二：電鍍添加劑 A/S/L = 10 / 2 / 5 ，添加量分別為 16.0 / 3.2 / 8.0 mL ；  
電鍍面積為  $2.4 \times 2.5 \text{ cm}^2$  ，電流為 15.3 mA 。
3. 電鍍實驗三：電鍍添加劑 A/S/L = 10 / 2 / 10 ，添加量分別為 16.0 / 3.2 / 16.0 mL ；  
電鍍面積為  $2.4 \times 2.5 \text{ cm}^2$  ，電流為 15.3 mA 。
4. 電鍍實驗四：電鍍添加劑 A/S/L = 10 / 2 / 20 ，添加量分別為 16.0 / 3.2 / 32.0 mL ；  
電鍍面積為  $2.1 \times 2.2 \text{ cm}^2$  ，電流為 11.7 mA 。

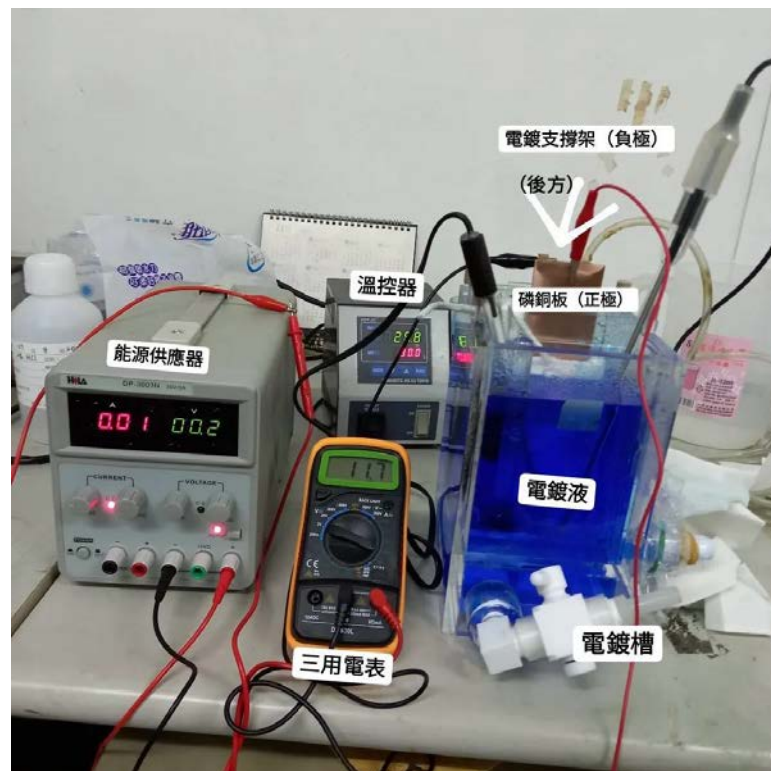
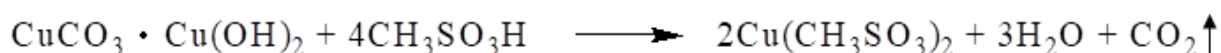


圖 4-2 電鍍裝置圖

## 伍、研究結果

市售鹼式碳酸銅為碳酸銅和氫氧化銅的複合體，加入甲基磺酸後，會產生藍色的甲基磺酸銅與二氧化碳(式 5-1)，並且放熱。所以反應瓶必須置於冰浴中，避免升溫過快。使用分液漏斗將甲基磺酸慢慢加入，反應溫度控制在 50°C 以下；由於反應過程中會產生二氧化碳氣體，所以整個系統不可以密閉，避免壓力過大，產生危險。反應結束後，即得到甲基磺酸銅水溶液。半導體用的化學品需要高純度，因此將所得的甲基磺酸銅溶液，用減壓蒸餾的方式移除大部分的水，形成過飽和溶液。回溫之後，甲基磺酸銅晶體析出(如圖 5-1 所示)，在過濾乾燥後，可以得到高純度的甲基磺酸銅晶體。將甲基磺酸銅晶體溶於重水(D<sub>2</sub>O)中，使用核磁共振光譜儀測得氫譜，光譜顯示化學位移為 2.745 ppm(圖 5-2)，而甲基磺酸中，甲基的氫化學位移為 2.82 ppm(如圖 5-3 所示)，與所得光譜不同，光譜結果顯示沒有甲基磺酸存在，推測該訊號應為甲基磺酸銅中的甲基訊號。



式 5-1



圖 5-1 甲基磺酸銅晶體

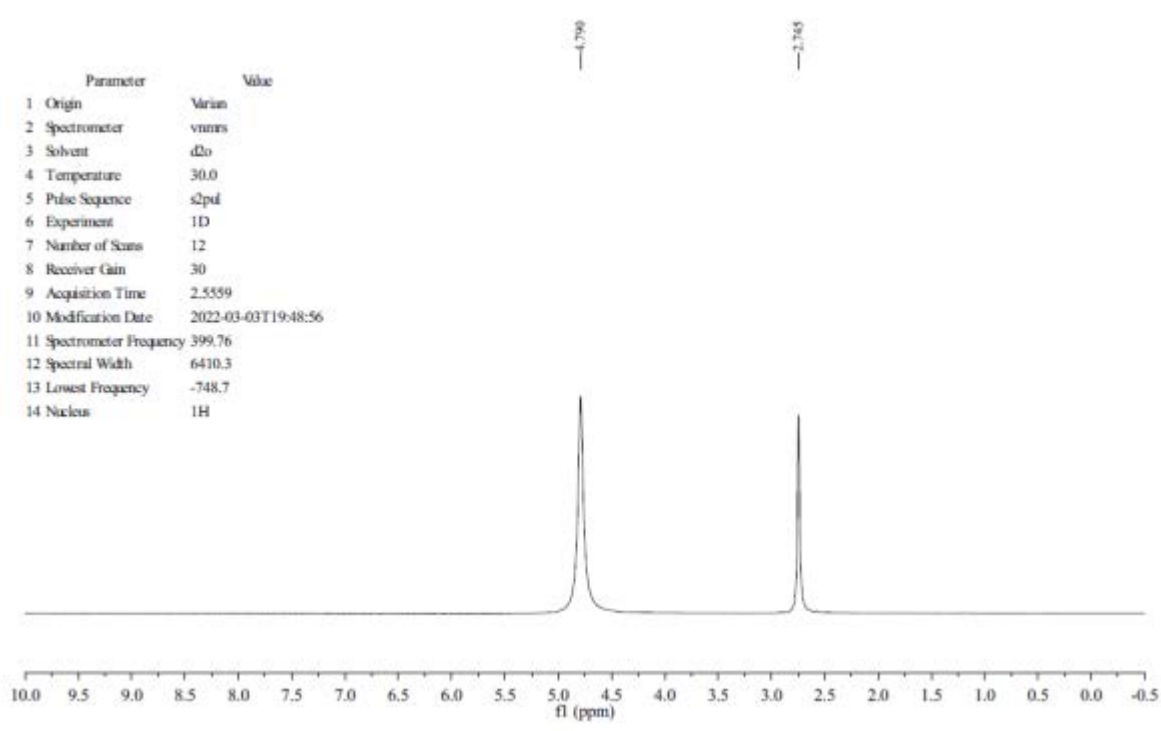


圖 5-2 甲基磺酸銅的氫譜

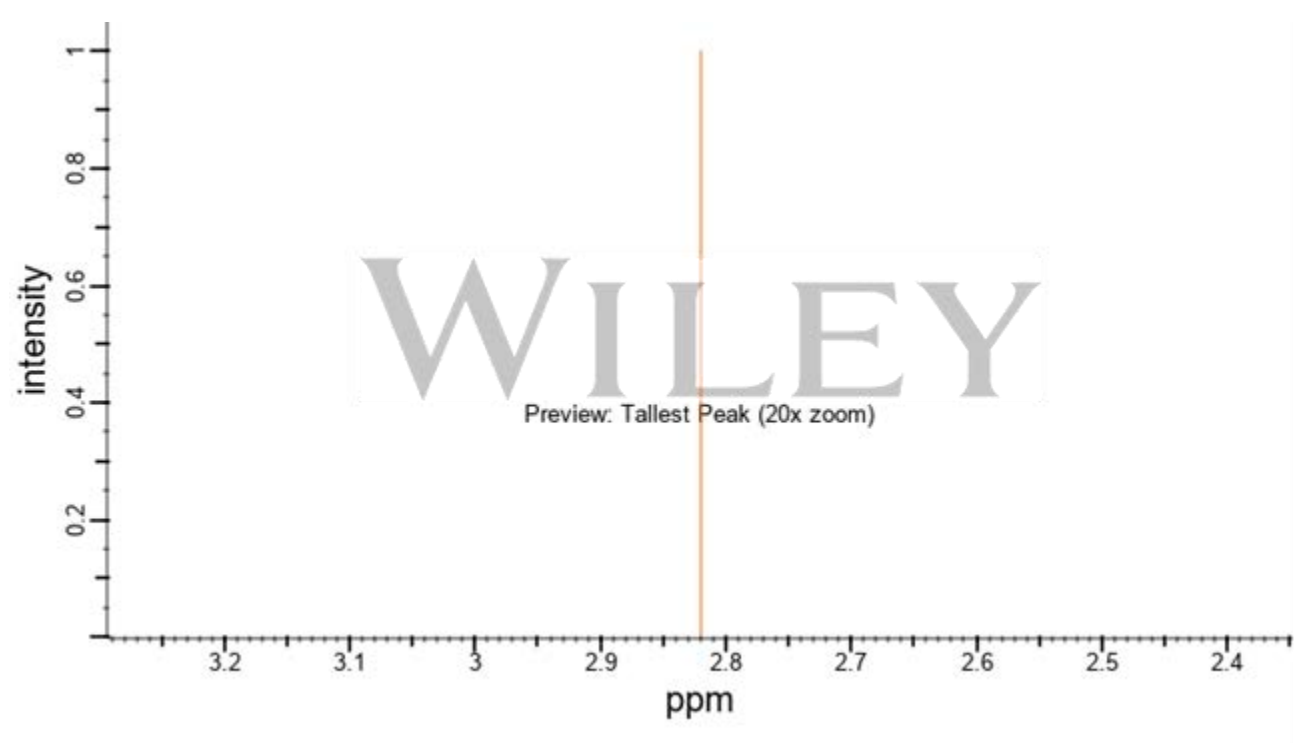


圖 5-3 甲基磺酸的氫譜<sup>12</sup>

以鹼式碳酸銅加甲基磺酸的配置方法，配置銅濃度為 90 g/L 的電鍍液，需要鹼式碳酸銅 169.4 g/L，4.2 當量的甲基磺酸 408.7 g/L，以試藥級鹼式碳酸銅 NTD 900 /kg 和高純度 70% 甲基磺酸 NTD 123 /kg 計算，每公升原物料成本約為 NTD 203 元，若匯率為 28.5，則相當於 7.2 美金；國內有廠商使用回收的銅電鍍液，使用電鍍方法得到高純度的電解銅，再製成鹼式碳酸銅，大量價格約為 NTD 600 /kg，甲基磺酸大量價格約為 NTD 58 /kg，以大量原料價格計算，原料成本為台幣 125.3 元，相當於美金 4.4 元；工業級鹼式碳酸銅大量價格約為 NTD 300 /kg，甲基磺酸大量價格約為 NTD 58 /kg，再結晶的產率以 80% 計算，原料成本為台幣 93.2 元，相當於美金 3.3 元，雖然多了再結晶製程，但可得到高純度的甲基磺酸銅，更能滿足半導體產業的高純度需求，價格也具競爭力。

將合成所得的甲基磺酸銅晶體溶解後，加入甲基磺酸與鹽酸，配置成銅離子/酸/氯離子分別為 90 (g/L) / 50 (g/L) / 50 (mg/L) 的電鍍母液，加入不同濃度的銅電鍍添加劑 A/S/L，以多直徑孔的晶圓片，以電流密度為 5 ASD 的條件，進行 15 微米銅柱凸塊沉積；電鍍後用剝膜液去除光阻，可以得到不同直徑的銅柱，以雷射掃描顯微鏡進行銅柱凸塊的表面及高度量測。從表面觀察電鍍結果，不同直徑的銅柱凸塊，表面平滑且沒有缺陷，均勻性很好，如表 5-1 所示。陣列中央的銅柱凸塊表面與高度結果，如表 5-2~5-5 所示。四個電鍍實驗銅柱凸塊高度數值，如表 5-6 所示。

表 5-1：電鍍實驗一( 10 / 2 / 2 )的銅柱凸塊上示圖

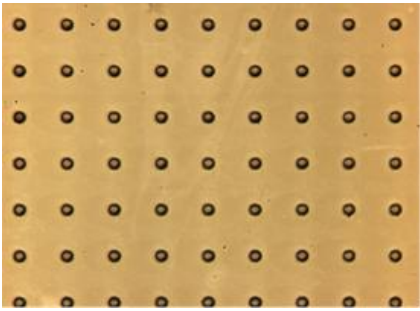
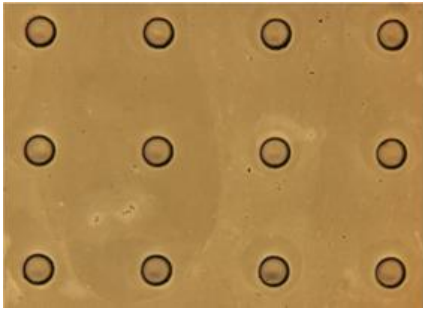
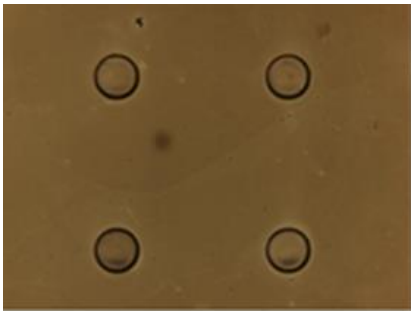
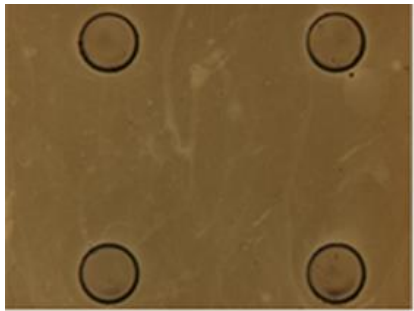
直徑	25 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$
上視圖		
直徑	75 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$
上視圖		

表 5-2：電鍍實驗一( 10 / 2 / 2 )的電鍍結果

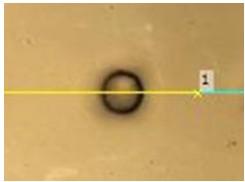
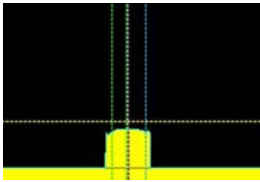
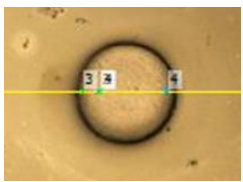
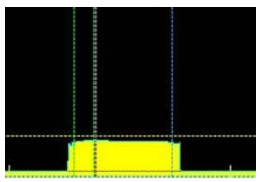
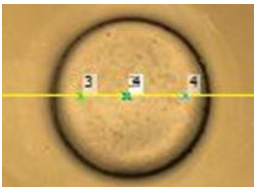
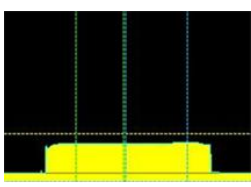
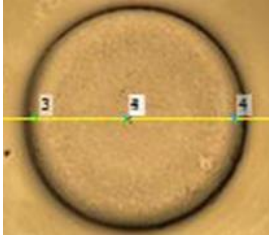
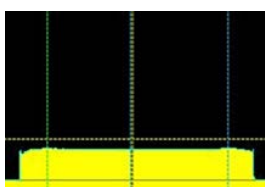
直徑	20 $\mu\text{m}$		50 $\mu\text{m}$	
表面/ 側面				
高度	17.4 $\mu\text{m}$		14.0 $\mu\text{m}$	
直徑	75 $\mu\text{m}$		100 $\mu\text{m}$	
表面/ 側面				
高度	13.7 $\mu\text{m}$		13.6 $\mu\text{m}$	

表 5-3：電鍍實驗二( 10/2/5 )的電鍍結果

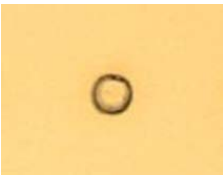
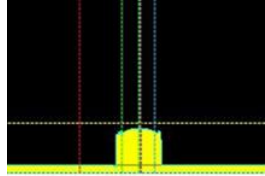
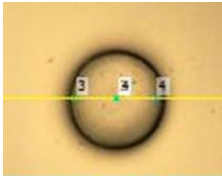
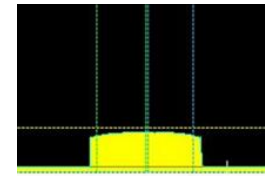
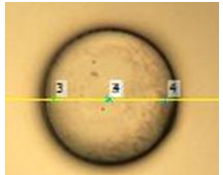
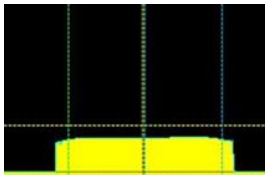

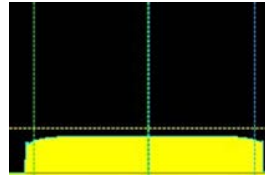
直徑	20 $\mu\text{m}$		50 $\mu\text{m}$	
表面/ 側面				
高度	16.3 $\mu\text{m}$		15.3 $\mu\text{m}$	
直徑	75 $\mu\text{m}$		100 $\mu\text{m}$	
表面/ 側面				
高度	14.8 $\mu\text{m}$		14.8 $\mu\text{m}$	

表 5-4：電鍍實驗三( 10/2/10 )的電鍍結果

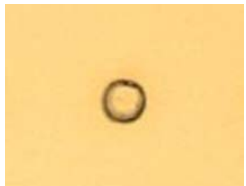
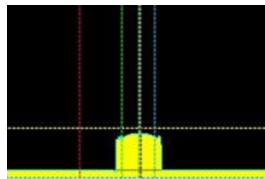
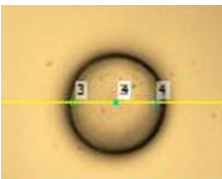
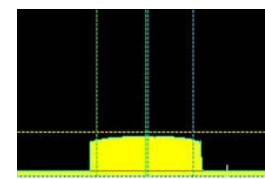
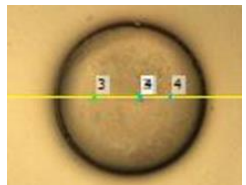
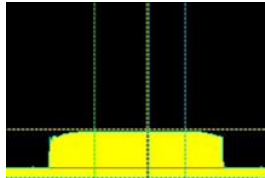
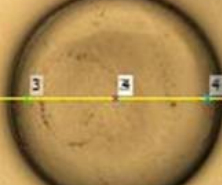
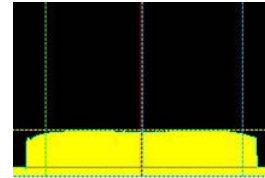
直徑	20 $\mu\text{m}$		50 $\mu\text{m}$	
表面/ 側面				
高度	15.9 $\mu\text{m}$		16.1 $\mu\text{m}$	
直徑	75 $\mu\text{m}$		100 $\mu\text{m}$	
表面/ 側面				
高度	16.0 $\mu\text{m}$		15.9 $\mu\text{m}$	



表 5-5：電鍍實驗四( 10 / 2 / 20 )的電鍍結果

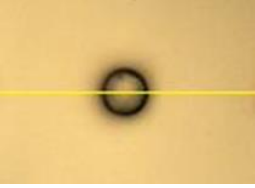
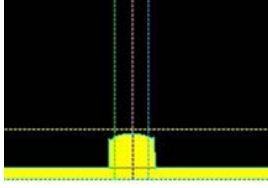
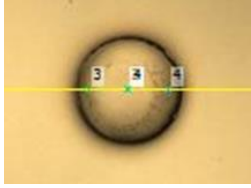
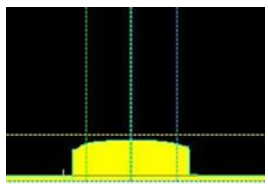
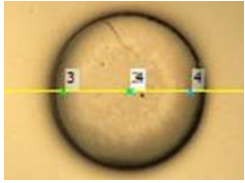
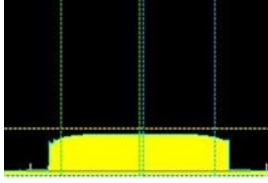
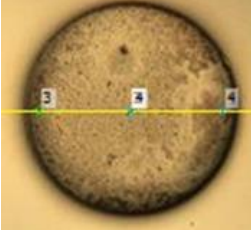
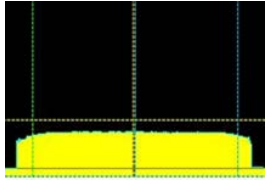
直徑	20 $\mu\text{m}$		50 $\mu\text{m}$	
表面/ 側面				
高度	14.6 $\mu\text{m}$		15.3 $\mu\text{m}$	
直徑	75 $\mu\text{m}$		100 $\mu\text{m}$	
表面/ 側面				
高度	15.3 $\mu\text{m}$		15.5 $\mu\text{m}$	

表 5-6：電鍍實驗的銅柱凸塊高度

電鍍實驗		一	二	三	四
A/S/L		10 / 2 / 2	10 / 2 / 5	10 / 2 / 10	10 / 2 / 20
直徑	20 $\mu\text{m}$	17.4 $\mu\text{m}$	16.3 $\mu\text{m}$	15.9 $\mu\text{m}$	14.6 $\mu\text{m}$
	50 $\mu\text{m}$	14.0 $\mu\text{m}$	15.3 $\mu\text{m}$	16.1 $\mu\text{m}$	15.3 $\mu\text{m}$
	75 $\mu\text{m}$	13.7 $\mu\text{m}$	14.8 $\mu\text{m}$	16.0 $\mu\text{m}$	15.3 $\mu\text{m}$
	100 $\mu\text{m}$	13.6 $\mu\text{m}$	14.8 $\mu\text{m}$	15.9 $\mu\text{m}$	15.5 $\mu\text{m}$

## 陸、討論

國中理化提到碳酸鹽與酸反應產生二氧化碳，氫氧化物與酸產生鹽和水，實際操作甲基磺酸銅合成反應後，更能進一步了解課程中的內涵。此反應為不可逆反應，反應很完全，產率理論上是 100%。再結晶純化是將未飽和溶液，以減壓蒸餾移除部分溶劑、提高溶液濃度，且在高溫下其溶解度也隨之增加；當溫度下降時，溶解度下降，溶液呈過飽和狀態，因而析出晶體。此種純化方法適用於工業化大量製備且成本較低。實際上若不考慮純度或使用高純度的碳酸銅和甲基磺酸，反應後的溶液調整濃度，加入酸和氯，即可成為電鍍母液，能夠直接使用，而這個方法不只更省時省錢，又環保(沒有廢棄物產生)。此反應的原子使用效率為 83.8%，這已是少有的高原子使用效率的實用反應。

實驗通常會遇到一些難題，本研究遇到最大的難題就是電源供應器的精準度只達 10 毫安培，而實驗需要的電流為 17 毫安培左右，解決此問題最簡單的方法是換一台精準度可達 1 毫安培的電源供應器，但是高精準度的電源供應器要價台幣 20 萬以上，要價不斐。因此轉而尋找其他替代方案，經過討論後，最後選擇使用三用電表，串聯後可用電表的電流值，修正電流量達設定值。

電鍍速率受到銅離子的質傳、電流分佈和添加劑影響，光阻會遮蔽部分銅表面，改變原本的電力線分佈，使電流分佈狀態改變<sup>8</sup>，因此讓小直徑的孔洞電流分佈增加，電鍍高度會比較高，外加小直徑消耗的銅離子較少，較不受質傳限制。因此一般小直徑的銅柱凸塊，電鍍高度會比較高，電鍍實驗一中的結果與理論有相同趨勢，直徑 20  $\mu\text{m}$  的銅柱就高於其它三個，此為低濃度的添加劑 L 的表現。電鍍實驗二~四，為提高添加劑 L 濃度後，直徑 20  $\mu\text{m}$  的相對高度降低。而當添加劑 L 濃度達 10 ml/L 時，四種直徑的高度差僅 0.2  $\mu\text{m}$ ，約 1.3%，此高度的均勻性相當好(電鍍實驗三)，當使用更高濃度的添加劑 L，直徑 20  $\mu\text{m}$  的電鍍高度居然有逆轉趨勢，較其他三種直徑低。整個實驗顯示添加劑 L 可以抑制小直徑的銅鍍電鍍速率，在適當濃度的添加劑下，可以得到均勻性佳的結果。而電鍍實驗三平均高度比設定值高，可能是輸出電流比設定值高的影響。

## 柒、結論

台積電的領先技術，除了 10 奈米以下的高端製程，還要搭配先進封裝製程，才能達到整體最佳效能。先進封裝具有提升訊號傳遞速度、低耗能和高散熱性；反觀 intel 和三星的高效能產品，都曾經先後傳出過熱及耗電量過高的問題，這可能是由於先進封裝的設計不良，導致散熱不佳，所產生的過熱現象，由此顯示先進封裝對高端製成的重要性。

直接使用高純度的鹼式碳酸銅，合成甲基磺酸銅溶液，製程簡單、時間短、不用純化、沒有廢棄物產生，此溶液再加甲基磺酸和鹽酸，即為電鍍母液。若純度需要更純，可以用再結晶方法，加以純化，其價格具有競爭力，所以此合成方法具有商業量產的潛力。由於甲基磺酸銅的溶解度較硫酸銅高出許多，在高速銅電鍍應用上，一直不斷的被研究。除了高速銅電鍍外，本研究也證明了，甲基磺酸銅也可以用於多種直徑的銅柱凸塊同時電鍍，並維持良好的均勻性，小於 5%。未來在先進封裝應用上，多一種選擇。

## 捌、參考文獻資料

1. 王家鴻、張翼 (2006) • *Approach of a reliable solder bump with RDL structure for WLCSP Application study* • 國立交通大學 半導體材料與製程設備學程 碩士論文。
2. Melvin, C., and Roelfs, B. (2016). Next-generation copper pillar plating technologies. *Chip Scale Review* March, 20-24.
3. Sknar, I. V., Sknar, Y. E., Savchuk, O. O. and Baskevich, A. S. (2020). Electrodeposition of copper from methanesulphonate electrolyte. *Journal of Chemistry and Technologies*, 28(1), 1-9.
4. Florence, F., Nisha, Rajendran, S., Srinivasan, K. N. and John, S. (2011). Studies on electrodeposition of copper from methanesulphonic acid bath. *International Journal of ChemTech Research*, 3(3), 1318-1325.
5. Rooney, R. T., Jha, H., Rohde, D. and Schmidt, R. (2019). Suppression of copper Electrodeposition by PEG in methanesulfonic acid electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(13) D551-D558.
6. 葉季勳、竇維平 (2015) • 甲基磺酸銅對電鍍銅填充通孔的效應 • 國立中興大學化學工所系 碩士論文。
7. Sekiguchi, J., Masanomi, M. and Imori, T. (2012). High-purity aqueous copper sulfonate solution and

method of producing same. *US 8333834 B2*.

8. Itakura, Y., Hisamitsu, S., Yamamoto, H. and Hashimoto, S. (2018). Evaluation of high speed plating for copper with flat top shape and improved post height uniformity, *Proceedings of SMTA International*, Oct., 14-18.
9. <https://www.leti-cea.com/cea-tech/leti/english/Documents/pres-WS-LID-2018/D43D/Session6/D43D18-S62-T.Brandtner.pdf>
10. [https://www.faraday-tech.com/en/content/Product/ASIC\\_Service/Cu-pillarBumping](https://www.faraday-tech.com/en/content/Product/ASIC_Service/Cu-pillarBumping)
11. <https://medium.com/@jevonsli/tsmc-technology-symposium-review-part-ii-39ea87b30278>
12. <https://spectrabase.com/spectrum/6nIVcMKBAOG>

## 【評語】 050207

本研究改良甲基磺酸銅合成方法，並將其再結晶，得到高純度的甲基磺酸銅晶體。以合成的甲基磺酸銅為原料，配製成電鍍液，並探討不同直徑的銅柱凸

塊沉積，達到高度差小於 2% 的均勻銅柱凸塊。

- (1) 優點: 先進封裝除了 TIV 製程外,若想要同時電鍍不同尺寸的銅柱凸塊,並維持均勻性則是另一個挑戰。甲基磺酸銅比硫酸銅的溶解度更高,適合用於高速銅電鍍,並應用於 3D IC 的 TSV 和先進封裝的 TIV 銅電鍍,與產業實際應用相結合。
- (2) 以雷射掃描顯微鏡進行銅柱凸塊的表面及高度量測。從表面觀察電鍍結果,不同直徑的銅柱凸塊,表面平滑且沒有缺陷,均勻性很好,如表 5-1 所示。陣列中央的銅柱凸塊表面與高度結果,如表 5-2~5-5 所示。四個電鍍實驗銅柱凸塊高度數值,如表 5-6 所示。在這些實驗觀察,應加入使用傳統硫酸銅當電鍍液的效果以茲比較,
- (3) 以雷射掃描顯微鏡進行銅柱凸塊的表面及高度量測,也許可加入一般拍照容易比較均勻度。
- (4) 要用 I C P 去鑑定銅柱的純度。
- (5) 表面是否有氧化銅?

## 作品簡報



甲基磺酸銅的合成與先進封裝的電鍍應用  
Copper Methanesulfonate Synthesis and Advanced  
Packaging Application

組 別：高級中等學校組  
科 別：化學科



# 前言

- 先進封裝技術的優點

- 元件薄型化(smaller thickness)
- 訊號傳遞速度提升(high performance)
- 低耗能(low power consumption)
- 降低製造成本(low cost)

- 先進封裝技術的發展方向

- TIV (through-InFO-Vias, 大銅柱:直徑200 mm ; 銅柱高:200 mm)
  - 高速電鍍(high speed plating)
- 不同直徑孔的銅柱凸塊(multi-CD pillar)
  - 高均勻性(high uniformity)

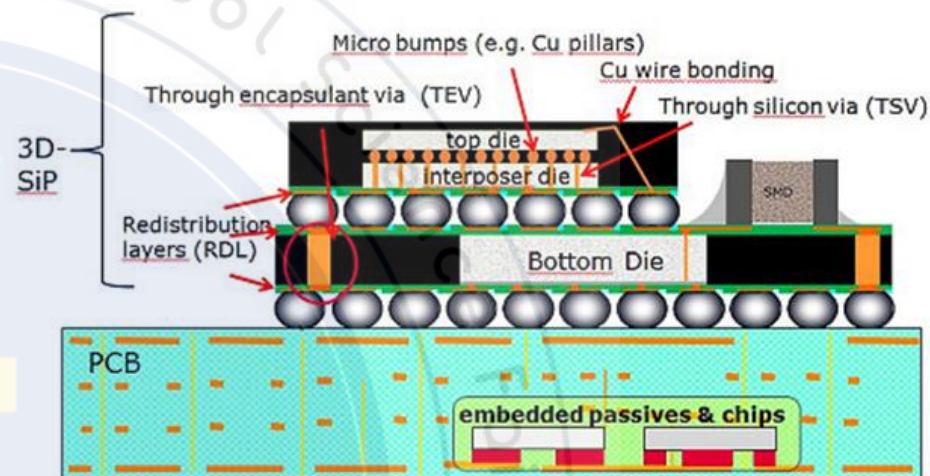
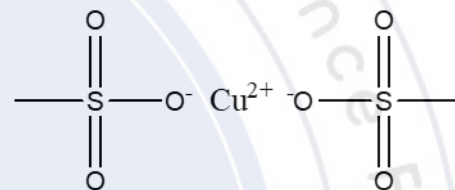


圖1-1 封裝結構示意圖

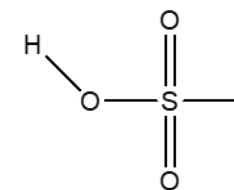
# 前言

- 甲基磺酸銅的優點

- 溶解度大於硫酸銅 ( $[\text{Cu}^{2+}]$  130 g/l vs 82.8 g/l)
- 適用高速銅電鍍



甲基磺酸銅



甲基磺酸

- 甲基磺酸銅溶液的製備

- 市售甲基磺酸銅(105 USD/Kg)
- 甲基磺酸銅的合成

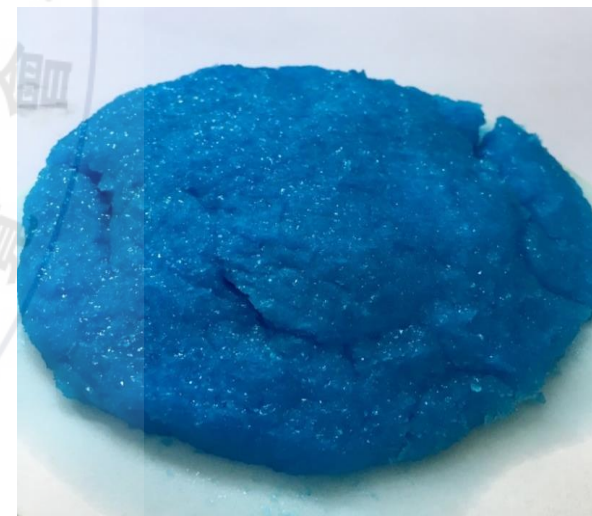
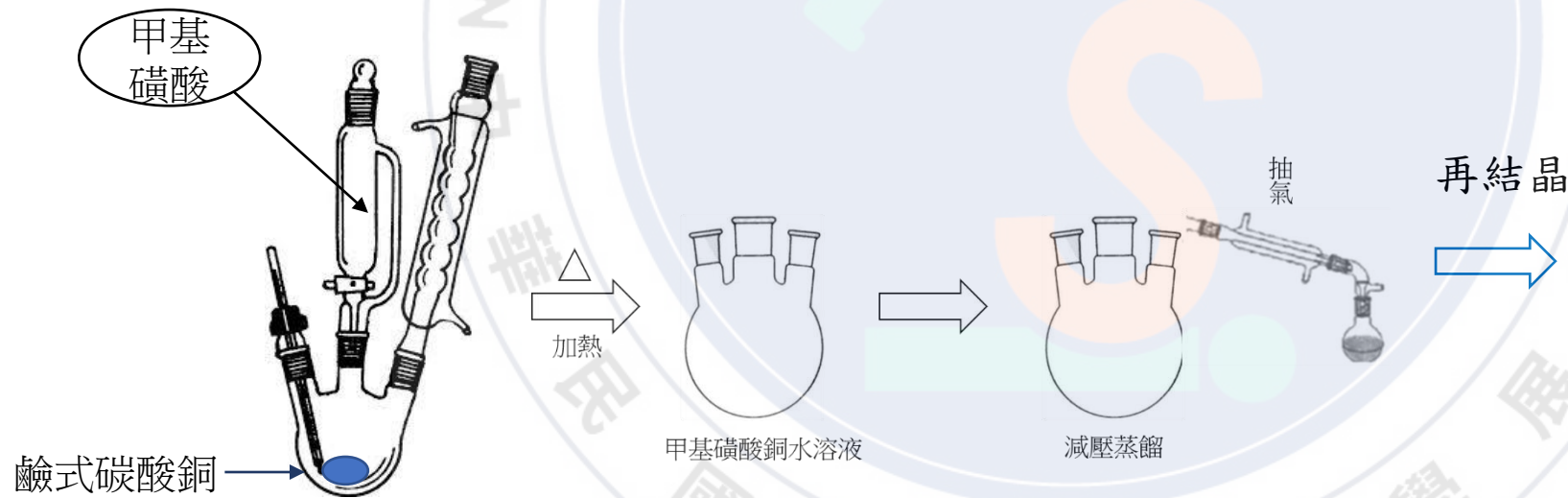
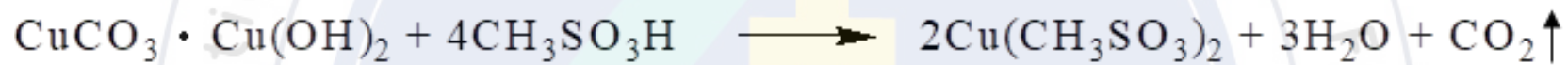
- 銅粉、雙氧水和甲基磺酸



- 高放熱、反應時間長，控制不易

# 研究方法

## 甲基磺酸銅的合成





# 研究方法

## 電鍍實驗裝置

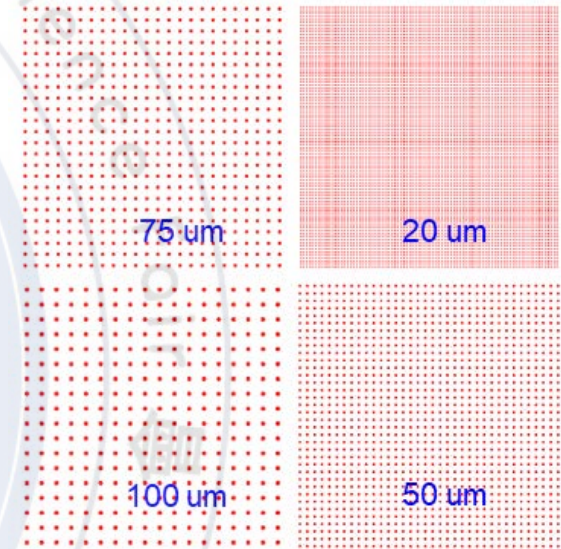
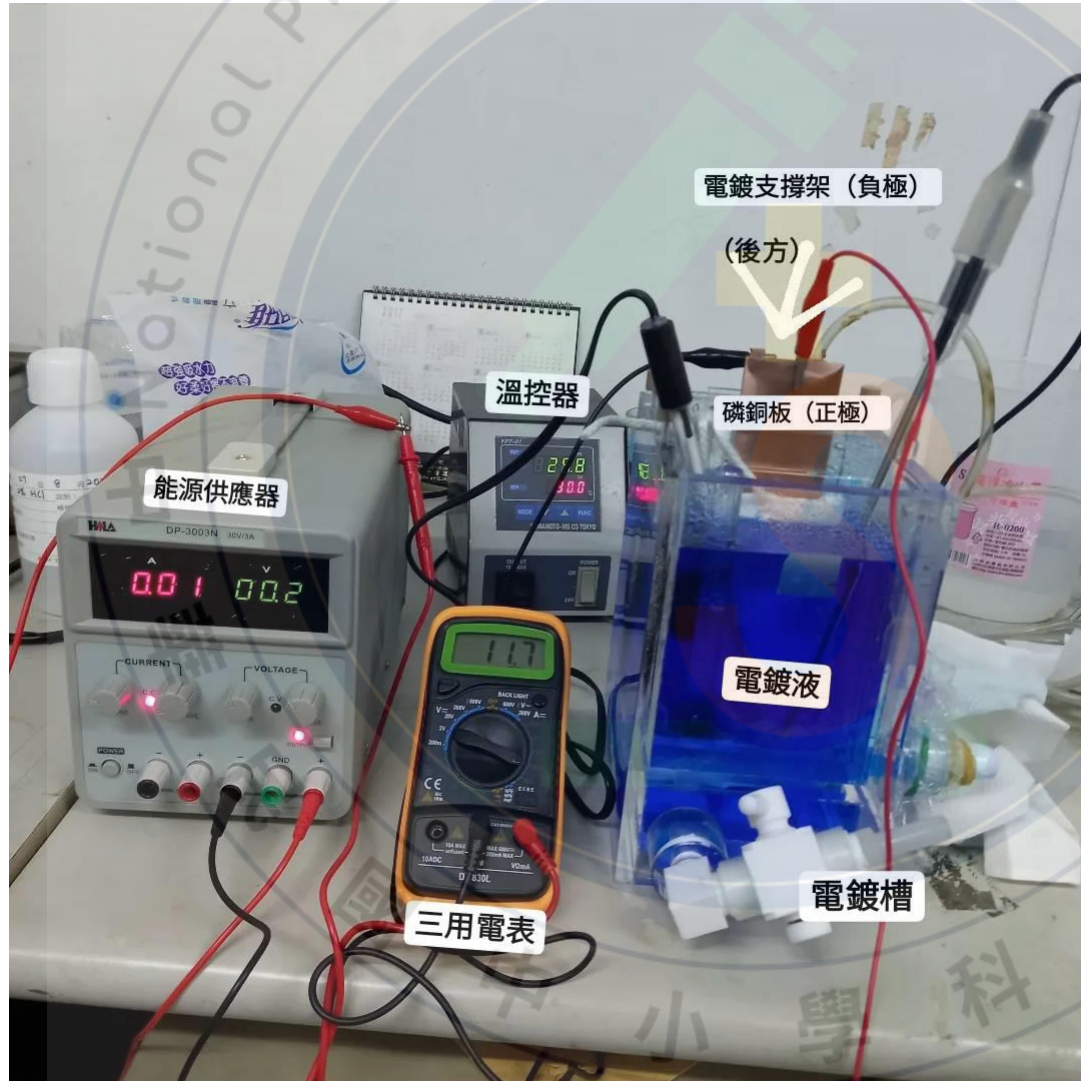


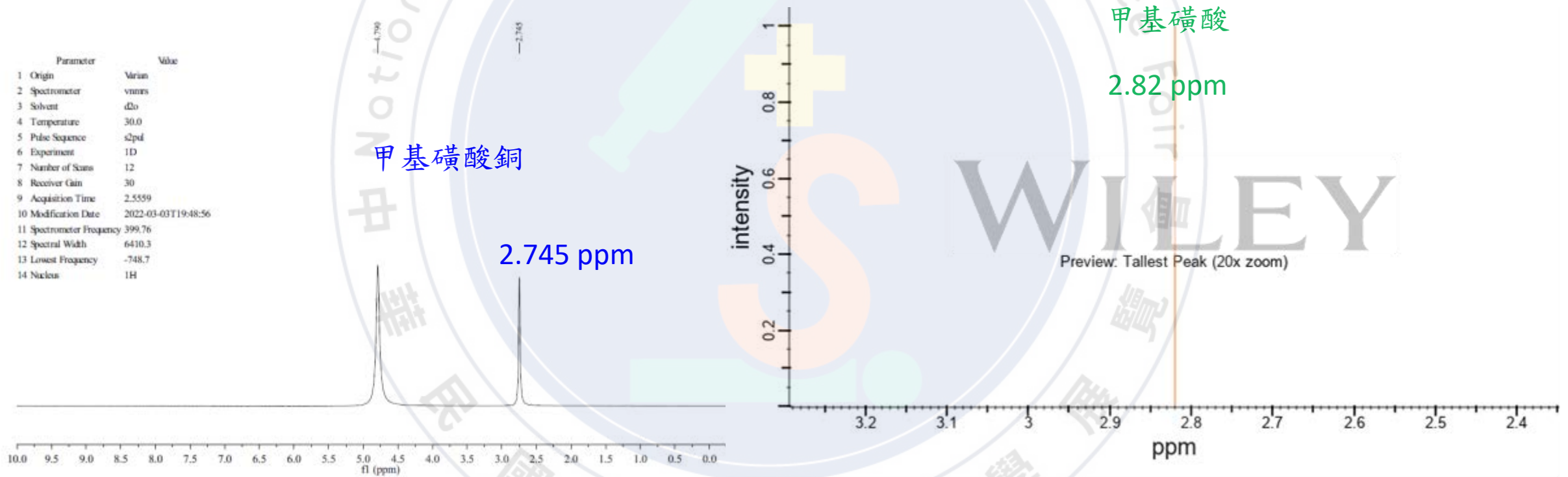
圖2-2 不同直徑孔洞的結構圖

電鍍條件：  
5ASD, 目標高度15微米

# 研究結果

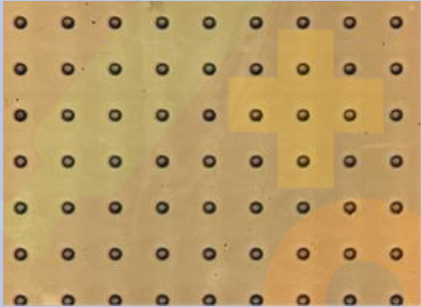



## 甲基磺酸銅光譜

Parameter	Value
1 Origin	Merian
2 Spectrometer	vnmrs
3 Solvent	d2o
4 Temperature	30.0
5 Pulse Sequence	s2pd
6 Experiment	1D
7 Number of Scans	12
8 Receiver Gain	30
9 Acquisition Time	2.5559
10 Modification Date	2022-03-03T19:48:56
11 Spectrometer Frequency	399.76
12 Spectral Width	6410.3
13 Lowest Frequency	-748.7
14 Nucleus	<sup>1</sup> H



# 研究結果

## 電鍍凸塊表面


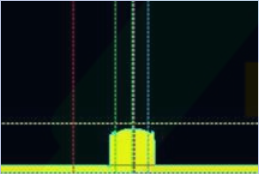
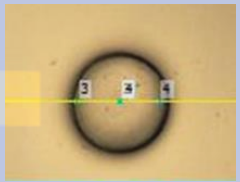
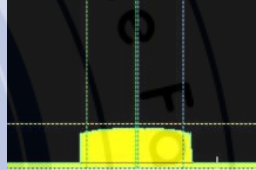
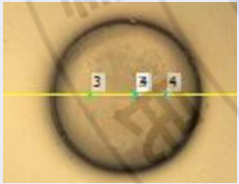
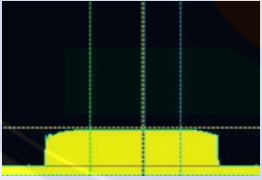
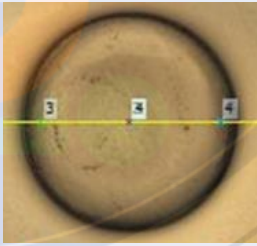
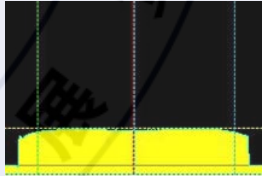
直徑	25 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$
上視圖		
直徑	75 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$
上視圖		

表面無缺陷且均勻



# 研究結果

## 電鍍表面和剖面圖(10/2/10)

直徑	20 $\mu\text{m}$		50 $\mu\text{m}$	
表面/ 側面				
高度	15.9 $\mu\text{m}$		16.1 $\mu\text{m}$	
直徑	75 $\mu\text{m}$		100 $\mu\text{m}$	
表面/ 側面				
高度	16.0 $\mu\text{m}$		15.9 $\mu\text{m}$	

電鍍高度差 0.2 微米



# 結果討論

## 甲基磺酸銅溶液，原料成本比較

原料	價格 (kg)	用量 <sup>a</sup> (g)	原料 (甲基磺酸)	價格 (kg)	用量 (g)	原料成本 <sup>b</sup> (USD)
試藥級 甲基磺酸銅	USD 105	359.3	-	-	-	37.7
試藥級 鹼式碳酸銅	NTD 900	169.4	70%	NTD 123	408.7	7.1
大量 高純度 鹼式碳酸銅	NTD 600	169.4	70% 大量	NTD 58	408.7	4.4
大量 工業級 鹼式碳酸銅	NTD 300	169.4	70% 大量	NTD 58	408.7	3.3 <sup>c</sup>

a: 90 g/L Cu<sup>2+</sup> 甲基磺酸銅溶液計算

b: 台幣匯率 28.5計算

c: 再結晶回收率80%計算

合成甲基磺酸銅溶液具有高純度與價格競爭潛力

# 結果討論

## 電鍍高度比較

電鍍實驗		一	二	三	四
A/S/L		10 / 2 / 2	10 / 2 / 5	10 / 2 / 10	10 / 2 / 20
直徑	20 $\mu\text{m}$	17.4	16.3	15.9	14.6
	50 $\mu\text{m}$	14	15.3	16.1	15.3
	75 $\mu\text{m}$	13.7	14.8	16	15.3
	100 $\mu\text{m}$	13.6	14.8	15.9	15.5
標準差		1.8246	0.707107	0.095743	0.394757

電鍍添加劑在甲基磺酸銅溶液中，可以控制電鍍銅在不同直徑凸塊的高度均勻性

# 結論

- 以鹼式碳酸銅為原料，合成甲基磺酸銅溶液的方法
  - 製程簡單、時間短
  - 不用純化、沒有廢棄物產生
  - 高純度
  - 價格競爭力
- 甲基磺酸銅溶液母液
  - 具有高速銅電鍍潛力
  - 也可以用於多種直徑銅柱凸塊電鍍應用，且可以控制銅柱凸塊高度，並維持良好的均勻性 < 5%

## 參考資料

- Melvin, C., and Roelfs, B. (2016). Next-generation copper pillar plating technologies. *Chip Scale Review* March, 20-24.
- Sknar, I. V., Sknar, Y. E., Savchuk, O. O. and Baskevich, A. S. (2020). Electrodeposition of copper from methanesulphonate electrolyte. *Journal of Chemistry and Technologies*, 28(1), 1-9.
- Sekiguchi, J., Masanomi, M. and Imori, T. (2012). High-purity aqueous copper sulfonate solution and method of producing same. *US 8333834 B2*.