

以有機酸氣氛進行銅表面及銅微粒子還原之研究

Reduction of Copper Surface and Submicron Particles With Organic Acid vapor

郭家真* 陳佩希 吳嘉信 宋振銘

Chia-Chen Kuo Pei-Hsi Chen Chia-Hsin Wu Jenn-Ming Song

國立中興大學材料科學與工程學系

摘要

銅因具優良導電、導熱性質以及加工容易等諸多優點，在微電子線路及構裝方面應用甚廣，但由於銅表面極易氧化，造成製程與使用上的限制，故如何潔淨銅表面一直是項重要課題；此外，金屬微粒具高比表面積，因此經低溫燒結即可獲得優良導電體。與貴重金屬（金、銀等）相較，銅微粒成本相對低廉許多，但亦因其易氧化性造成應用與儲存上的困難。本研究開發以有機酸氣氛還原氧化亞銅，在低溫（250°C）、短時間（30分鐘內）即可將約100nm之氧化亞銅還原完畢。通氣氛同時搭配一低沸點溶劑，亦可在低溫短時間將市售氧化銅/氧化亞銅微粒還原成散佈性佳之純銅粒子。此外，本研究使用原位（in situ）傅立葉轉換光譜儀（FTIR）觀測有機酸氣氛與經氧化之銅表面於不同持溫溫度下反應行為，除進行氧化亞銅還原動力學解析之外，亦提出有機酸官能基與金屬表面氧化物間作用機制。

關鍵詞：銅、甲酸、表面改質、FTIR

Abstract

The combination of excellent electrical and thermal conductivity properties makes copper a good selection for interconnect materials and package. Because the copper surface is easily oxidized, it cause the limit for manufacture. So how to clean copper surface has been importantly topics. Besides, taking the advantage of the drastically reduced sintering temperature of nano-sized particles (NPs), copper NPs attract considerable attention and have been regarded as a promising material for circuit fabrication. Compared with nobleness metal (Au,Ag), Cu possesses cheaper prices. However, rapid oxidation of Cu NPs is a fatal demerit. In order to clean the copper surface, We are developed to reduce the copper oxide with organic acid vapor in this study. From the experiment results, A low temperature two-phase reduction method has been successfully developed, which can transform copper oxide particles to copper particles efficiently (at 250°C for 30 minutes) without aggregation and coarsening. Besides, An in situ FTIR cell capable of study reactions on organic acid and copper surface at difference temperature. We proposed that Cu reduced by organic acid vapor of kinetic analysis, and reaction mechanisms about the organic functional groups act on Cu oxide surface.

Keywords : Copper、Formic acid、Surface Modification、FTIR

1. 前言

銅具有低電阻、有效應力遷移及電場遷移的性質，常用於銅金屬化之連接材料，目前已被大量應用在積體電路工業上⁽¹⁾，因此金屬在沉積前，銅表面的清洗成為增加元件性能的重要關鍵；另外，若為銅奈米粒子則具有較高的表面積/體積比特性，使得氧化的影響加劇，無論在製備、儲存以及後續研製金屬漿料應用接合製程均存在相當大的問題，故本研究針對抑制銅氧化之方向，分別進行微米級銅顆粒及銅片之還原行為探討。

1992 年 Hamada *et al.*⁽²⁾ 提出，將平均粒徑為 1.26 μm 的氧化亞銅顆粒，置於溫度條件為 230 $^{\circ}\text{C}$ 以及高純度氫氣氣氛下，恆溫熱處理 2hr 後，予以還原製備得純銅顆粒。當粒徑增加時，Yamukyan *et al.*⁽³⁾ 在 2009 年的報導指出，於操作溫度 \approx 600 $^{\circ}\text{C}$ 以及通予高純度氫氣 (99.7%) 下，可還原氧化銅顆粒獲得平均粒徑為 20-50 μm 的純銅顆粒。至於其它的方法，相關報導⁽⁴⁾ 指出，於高真空度 (10⁻⁸ torr) 環境下，利用氫氣電漿可成功將氧化亞銅薄膜還原製備得純銅薄膜。綜觀還原銅氧化物之相關文獻中所提及之製程參數可歸納出，傳統還原銅多使用含氫氣氣氛，具爆炸危險性，且高溫處理也容易使還原之銅顆粒團聚粒徑變大，喪失散佈性，或須運用氫氣電漿，製程須高真空度，均不利於達到量產化之目的，故本研究使用低溫安全之氧化銅粒子還原法，依此法在低溫 (300 $^{\circ}\text{C}$ 及以下) 短時間內 (30 分鐘及以下) 將氧化銅粒子還原成純銅粒子。

此外，銅表面還原的方法常使用羧酸系的甲酸 (HCOOH) 及醋酸 (CH₃COOH) 來達成，且已有研究指出，此種氣氛還原方式，亦能在銅導孔的底端有效將氧化銅還原成銅^(5,6)。已有文獻指出，氣相有機酸能有效將氧化銅還原成銅由文獻可知⁽⁶⁻⁹⁾，金屬對甲酸有催化分解的作用，而主要催化的有效位置為

表面受到氧化的部分，潔淨金屬表面並未有較佳的催化效果。將金屬表面氧化物與甲酸氣氛進行反應，若能將甲酸鹽與羥基有效移除，便可得到一潔淨的金屬表面。整理 Youngs、Lin 以及 Bowker 等人的著作^(10,11) 可得，甲酸於不同溫度在銅表面上有著不同的吸附與分解反應，甲酸於氧化銅表面上易分解為甲酸鹽 (HCOO⁻) 與氫離子 (H⁺)，其中甲酸鹽與氧化銅表面上的 Cu 鍵結而形成甲酸鹽 (CH(OCu)₂)，而氫離子則與氧化銅表面上的氧形成羥基 (-OH)。當於常溫至 175 $^{\circ}\text{C}$ 溫區時，第二個甲酸分子接近時，Cu 表面剛形成的羥基與甲酸反應形成水分子與甲酸鹽，其中水分子會脫附而甲酸鹽則殘留於銅表面。而當溫度超過 175 $^{\circ}\text{C}$ 以上時，甲酸仍於氧化銅表面上形成甲酸鹽 (CH(OCu)₂) 與羥基 (-OH)，但甲酸鹽此時為非穩態，極易裂解為二氧化碳與氫離子，該氫離子則有兩種反應，反應(I)為兩氫離子反應形成氫氣並脫離銅表面，反應(II)為與氫離子與銅表面之羥基形成水分子。

近幾年來，強調發展原位 (in situ) 的技術來研究催化的系統，其中以傅立葉轉換光譜儀成為最有力的方法之一，因為具有高敏感性及快速取得光譜等優勢⁽¹²⁾。本研究實行配備於原位反射光譜儀的反應槽內，可觀察試片隨時間其內部結構與官能基所發生的變化，進而瞭解反應轉變的機制。

2. 實驗步驟

本研究開發以有機酸還原氣氛還原氧化亞銅，並利用 FTIR 觀測有機酸氣氛與經氧化之銅表面於不同持溫溫度下反應行為。有機酸還原方式是以低溫兩相還原法，其步驟如下：首先，將市售之次微米級銅顆粒且平均粒徑為 0.5 μm 的氧化銅粒子，於室溫下，以超音波震盪 10 分鐘令其分散於的乙二醇 (Ethylene glycol) 溶液中，形成一非均相混合

液，接著將該非均相混合液置於一存在氣態甲酸的环境中，並對該非均相混合液施予 250°C 的加熱溫度，使氧化銅粒子進行還原反應 30 分鐘，待其系統溫度降至 40°C 後，取出試樣獲得純銅粒子。此外，為了觀測有機酸與銅表面之反應行為，則使用傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Frontier, PerkinElmer) 並加裝反應槽配件 (Harrick, Refractor)，最高可升溫 500°C，反應槽兩側裝有 ZnSe 楔形窗，可將紅外光之路徑以 75° 入射角偵測試片極表面之訊號，儀器裝置示意於圖 1。光譜測定條件：解析度 4cm⁻¹，掃描範圍 4000~600cm⁻¹。此實驗使用工業純銅薄片 (copper, 99.9%) 之 (15 X 15 X 0.3 mm)，其表面盡可能光滑平整。

為了方便觀察甲酸氣氛與銅氧化物之反應過程，首先將銅薄片置於反應槽並在大氣環境下進行 200°C 退火 20 分鐘，讓銅片表面生成氧化物，並搭配低掠角 X 光繞射儀 (GIXRD) 偵測所生成之氧化物。本實驗選用四種溫度 (200°C、250°C、275°C 及 300°C) 分別觀察其反應之差異，當試片在反應槽內達到目標溫度 10 分鐘後，通入固定濃度之甲酸氣氛，其氣氛來源是使用高純度氮氣及 98% 甲酸溶液，利用電子式質流控制器控制甲酸氣氛的濃度。為探討有機酸對銅表面之間的反應，本研究設計三種光譜量測條件，第一部分為觀察氧化亞銅還原行為；第二部分為偵測銅表面上官能基的變化；第三部分，為消耗性反應試驗，有機酸通入後即關閉氣閥，藉以觀察有機酸與銅表面反應所生成之產物。上述實驗過程中，利用原位 (in situ) 監控方式測得紅外線光譜。

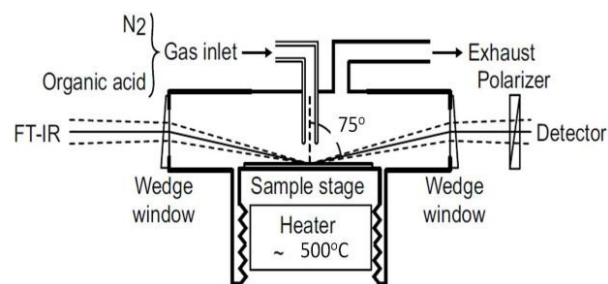
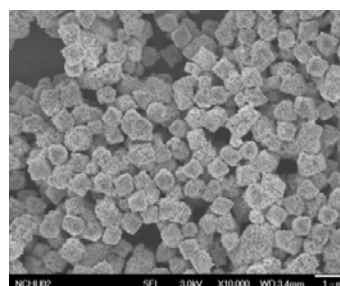


Fig. 1 Schematic view of experimental setup. [6]

3. 結果與討論

3-1 以有機酸氣氛還原氧化亞銅之鑑定

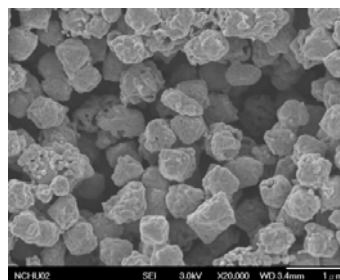
利用 SEM 搭配 EDS 分析，鑑定低溫 (250°C) 兩相還原法是否能達到還原之效果，如圖 2(a) 為未經還原氣氛處理之市售次微米銅顆粒，由 EDS 分析結果可確認為氧化銅顆粒 (圖 2(b))。圖 2(c) 為經還原氣氛處理後之銅顆粒，由 SEM 影像計算得平均粒徑約為 553.4 nm，發現與圖 2(a) 氧化銅顆粒相比，顯示經有機酸還原氣氛處理後之銅粒子無明顯顆粒團聚現象發生；另外，由 EDS 分析結果氧含量極低 (5.56%)，可證實為純銅顆粒 (圖 2(d))。



(a)

Element	Weight%	Atomic%
Cu L	70.29	62.67
O K	29.71	37.33
Totals	100.00	

(b)



(c)

Element	Weight%	Atomic%
Cu L	98.54	94.44
O K	1.46	5.56
Totals	100.00	

(d)

Fig. 2 Cu submicron particles (a)before reduce treatment (b)EDS anlysis ; (c)after reduce treatment (d) EDS anlysis.

圖 3 為次微米銅金屬顆粒之 X-Ray 分析結果，圖譜(a)顯示，經與 JCPDS 資料 Cu_2O (05-0667)， CuO (05-0661)比對，確認市售之次微米銅顆粒成份組成為氧化銅及氧化亞銅；圖譜(b)顯示，經與 JCPDS 資料 Cu (04-0836)比對，次微米氧化銅粒子於兩相還原法製備得純銅金屬顆粒。

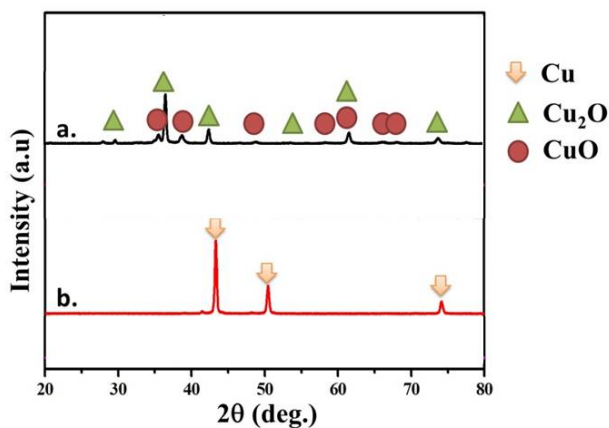


Fig. 3 The XRD patterns of the Cu submicron particles (a)before reduce treatment (b)after reduce treatment.

3-2 氧化亞銅之還原行為

將銅片放置反應槽進行 200°C 退火20分鐘，以固定銅表面氧化程度，圖4為 200°C 退火20分鐘後之銅薄片X-Ray繞射圖，比對JCPDS卡號05-667在 36.4° 及 42.3° 分別有(111)及(200)繞射平面的氧化亞銅(Cu_2O)訊號。另外，從圖5中FTIR光譜分析氧化亞銅訊號位於 640cm^{-1} 。接著持續通入甲酸氣氛，圖6為通入0.28%濃度甲酸氣氛的反射紅外線光譜圖，可發現反射峰出現在 $630\sim 690\text{cm}^{-1}$ 為 O-C=O 彎曲振動， $1084\sim 1122\text{cm}^{-1}$ 為烷基(C-H)振動， $1760\sim 1790\text{cm}^{-1}$ 為羰基(C=O)伸縮振動， 2940cm^{-1} 為烷基(C-H)伸縮振動， $2500\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 為甲酸聚合體(dimer)之羧基(O-H)伸縮振動， $3550\sim 3580\text{cm}^{-1}$ 為甲酸單

體(monomer)之羧基(O-H)伸縮振動之反射峰^(1,12,15)。為了避免甲酸氣氛干擾氧化亞銅訊號的觀察，反應過程前先将甲酸氣氛背景扣除，目的在確實偵測在銅表面氧化物變化情形。圖7以反應溫度 250°C 為例，通入甲酸氣氛，觀察氧化亞銅還原的行為，可發現隨通入的時間越久，氧化亞銅的訊號隨之減弱。圖8針對氧化亞銅的訊號比較不同溫度下之還原行為，可以發現在溫度 250°C 下，甲酸持續通入40分鐘後氧化亞銅訊號迅速降至背景值，其中以 300°C 時還原速度最快， 200°C 時還原速度則最慢，表示隨溫度升高，可能存在還原機制上的差異。

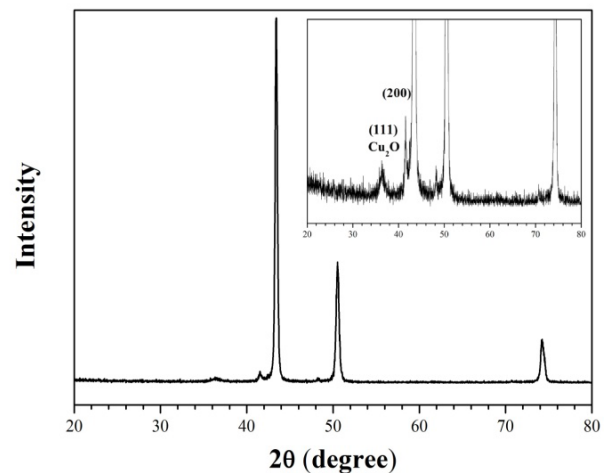


Fig. 4 The XRD patterns of Cu_2O film.

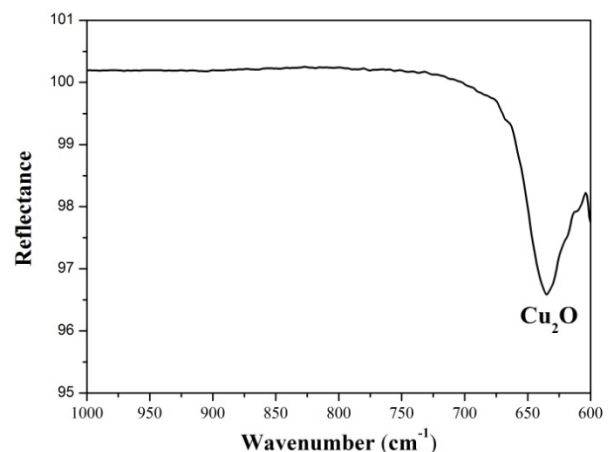


Fig. 5 IR spectrum of Cu_2O film.

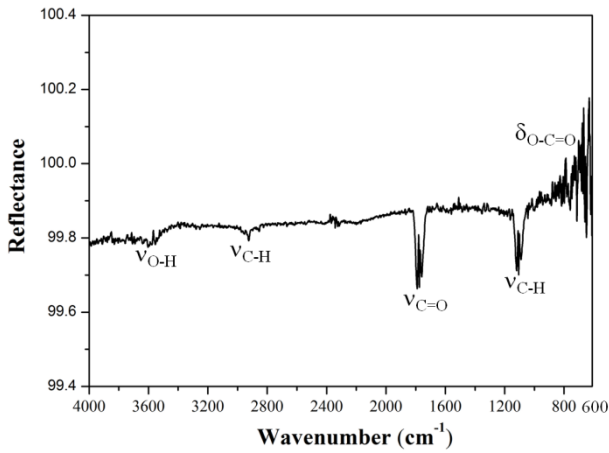


Fig. 6 IR spectrum of 0.28% formic acid vapor.

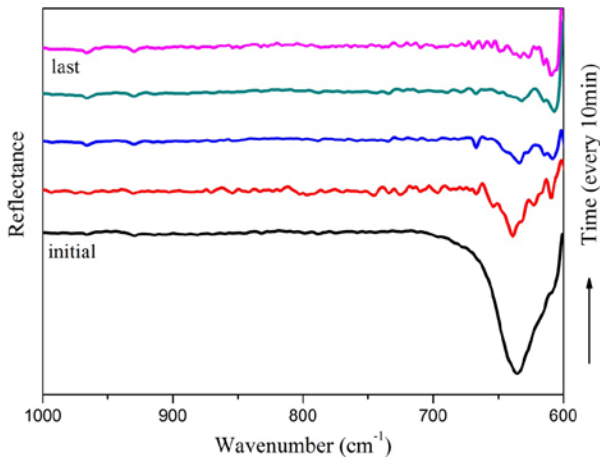


Fig. 7 A series of in situ IR spectra obtained during the exposure of formic acid vapor with a concentration of 0.28% when sample heated to 250°C. (subtract the background spectrum)

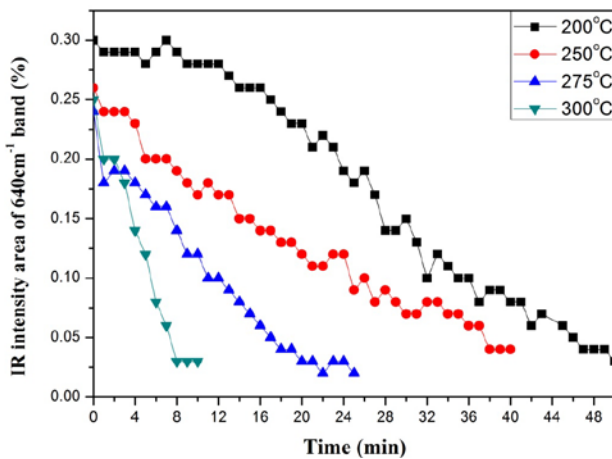


Fig. 8 Time evolution of infrared intensity of Cu_2O at 640cm^{-1} during the exposure of formic acid vapor with a concentration of 0.28% when the samples at the difference temperature.

3-2 銅表面有機官能基之變化

為了觀察不同溫度下持續通入甲酸過程中氣氛訊號變化，此部分光譜僅進行大氣下背景校正。以圖9為例，在 250°C 溫度下持續通入甲酸氣氛 (0.28%) 之連續原位反射紅外線光譜，主要是以 $1760\sim 1790\text{cm}^{-1}$ 的羰基 (C=O) 及 $1084\sim 1122\text{cm}^{-1}$ 的烷基 (C-H) 反射峰。此外，表示甲酸氣氛在反應槽內是持續存在的，且會持續讓氧化亞銅還原，訊號減弱。另外，以圖10為例比較，在不同溫度下持續通入甲酸氣氛十分鐘，發現只有反應溫度 200°C 存在甲酸鹽 (OCO) 的對稱振動 (ν_s) 及非對稱振動 (ν_{as}) 則分別位於 1360cm^{-1} 及 1560cm^{-1} (15)，表示甲酸氣氛接觸到銅表面的氧，則會在銅表面形成甲酸鹽的鍵結，且以橋接 (Bridging) 的方式鍵結在銅表面上 (12)；另外，在高於溫度 200°C ，則不存在，表示越高溫，其反應所生成之甲酸鹽分解快速，不易在銅表面上偵測到。

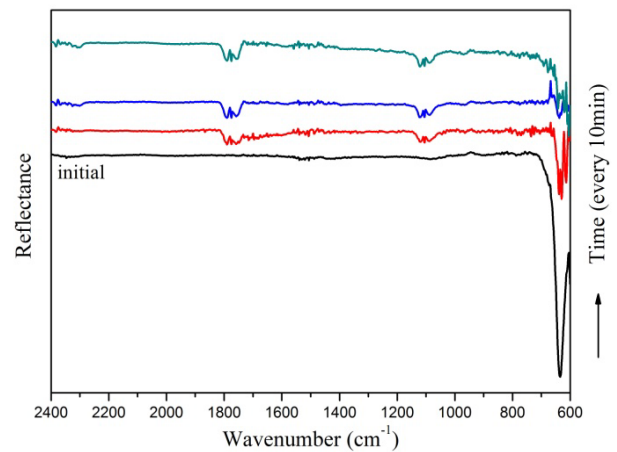


Fig. 9 A series of in situ IR spectra obtained during the exposure of formic acid vapor with a concentration of 0.28% when sample heated to 250°C . (observe organic functional groups)

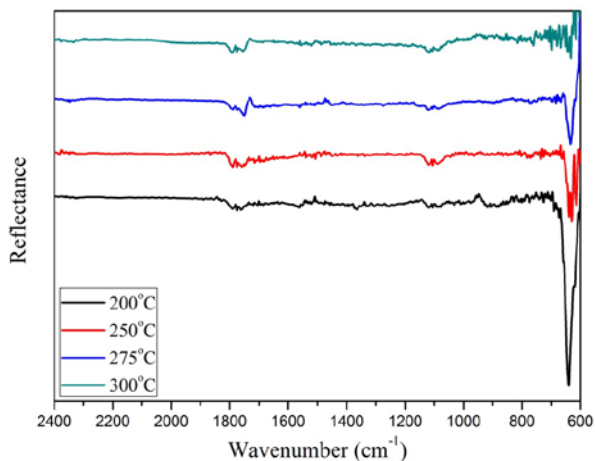


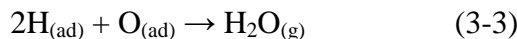
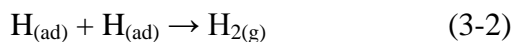
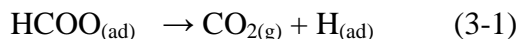
Fig. 10 A series of in situ IR spectra obtained during the exposure of formic acid vapor with a concentration of 0.28% under the difference temperature when sample measured the tenth min.

3-3 消耗性反應試驗

為了觀察有機酸氣氛與氧化之銅表面反應所生成的產物，此部分實驗先通入0.99%之較高濃度的有機酸氣氛後，關閉出入氣閥，避免持續通入之氣氛影響反應物的偵測。圖11為依此法於不同反應溫度 (200 °C、250 °C、275°C及300 °C)，所連續測得之第五分鐘下紅外線光譜圖，圖中可以發現在溫度250°C以上皆有二氧化碳 (CO₂)及微量水氣 (H₂O) 訊號存在，表示溫度越高會加速甲酸氣氛與銅表面的反應，使得甲酸氣氛的羧酸根及烷氫根訊號快速減弱，則反應生成CO₂及H₂O。接著，分別比較圖12(a)(b)(c)(d)可以發現，在反應溫度200 °C溫度下，甲酸氣氛的羧酸根及烷氫根訊號在反應20分鐘後強度才明顯降低，且30分鐘後依然有訊號存在；250°C約5分鐘訊號才明顯消失；275°C約3分鐘；300 °C則約2分鐘後上述兩個官能基近乎分解完畢。其中並顯示反應溫度300 °C，在一分鐘後已有水的訊號出現，直到五分鐘後甲酸分解完畢，水的訊號則消失。

由上述實驗結果可知，高溫會加速甲酸氣氛與銅表面之反應，使得甲酸之羧酸根及烷氫根分解，並生成甲酸鹽鍵結在銅表面，從圖10可推測，所生成之甲酸鹽在高溫下分解快速因此不易觀察，但從圖7及圖12可證實，甲酸氣氛持續通入反應槽時，氧化亞銅不斷的被還原，且同時不斷的反應生成CO₂及H₂O。

根據文獻指出，甲酸在接觸到銅時，容易分解為二氧化碳、氫氣與水，尤其是表面存在氧化銅的情況下，其反應式如下：



因此，藉由甲酸鹽的分解會與銅表面上的氧反應生成水，以帶走氧得到還原的效果，經由消耗性反應試驗，更進一步證實，於氧化亞銅反應之甲酸鹽主要被分解成二氧化碳 (CO₂) 及水 (H₂O)。結合圖 7 數據來看，275°C 以下的溫度反應機制為 (3-1)(3-2)(3-3) 同時發生，而當溫度達到攝氏 300 度以上時，機制轉為只有 (3-1) 與 (3-3)，因此是由溫度來主導分解的速率，溫度越高越快反應生成 H₂O，越快得到還原之效果。

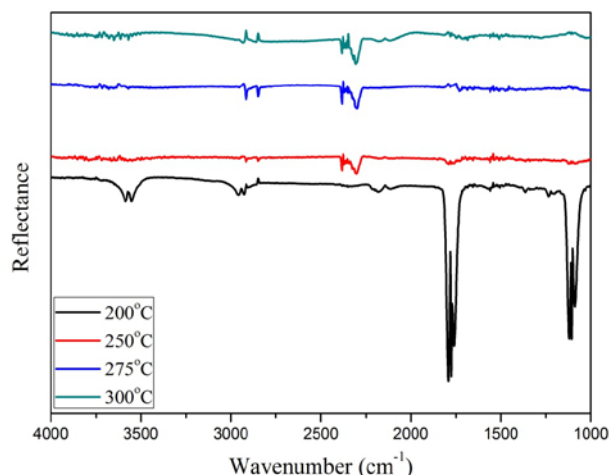
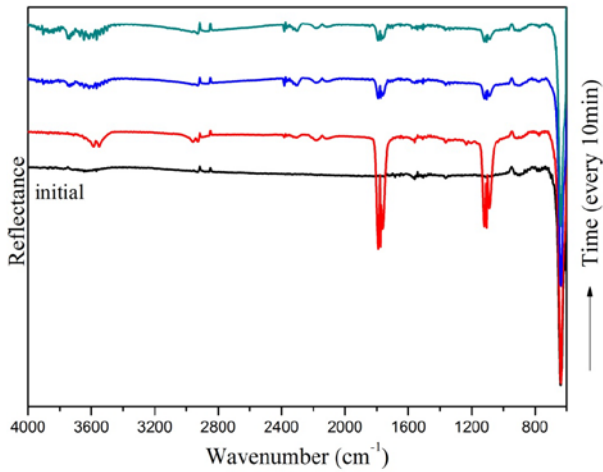
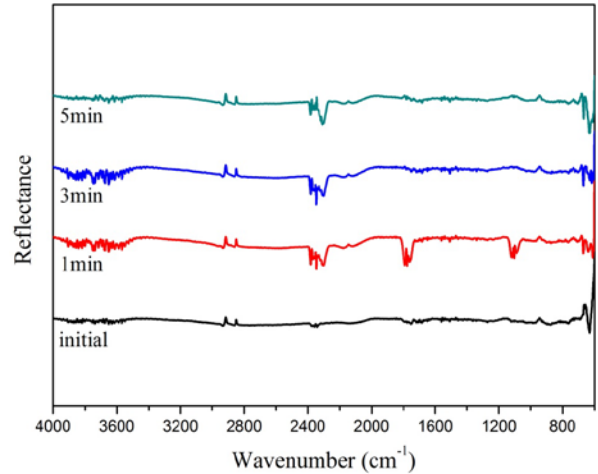


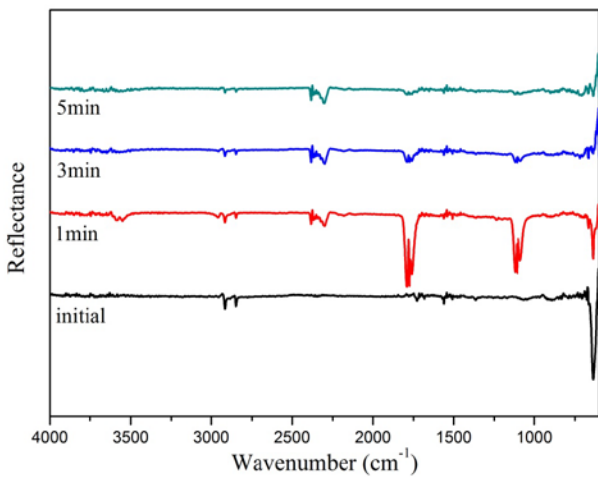
Fig. 11 A series of in situ IR spectra obtained during the exposure of formic acid vapor with a concentration of 0.99% under the difference temperature when sample measured the fifth min. (after introduced vapor a few minutes, immediately closed valves)



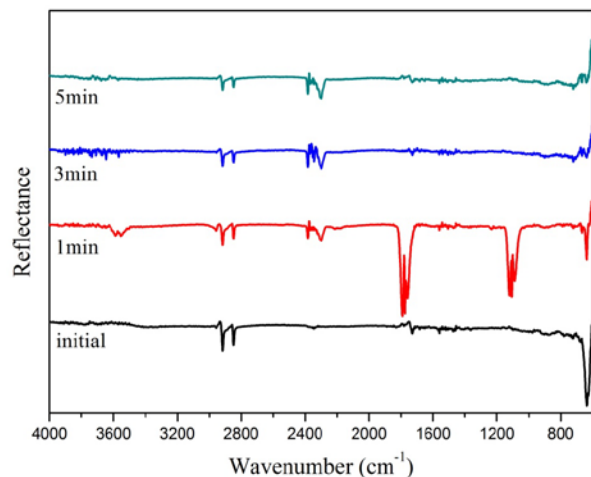
(a)



(d)



(b)



(c)

Fig. 12 A series of in situ IR spectra obtained during the exposure of formic acid vapor with a concentration of 0.99% under the difference temperature. (after introduced vapor a few minutes, immediately closed valves) (a) 200°C (b) 250°C (c) 275°C (d) 300°C.

4. 結論

從 X-Ray 相鑑定分析以及 SEM 搭配之 EDS 之結果，證實本研究所開發之低溫氧化銅顆粒還原法，能在低溫 (250°C) 短時間內 (30 分鐘) 將次微米氧化銅顆粒還原成純銅粒子並保持其分散性；另外，從 FTIR 之實驗結果證實，在 200°C 溫度以上，通入低濃度之甲酸蒸氣即能達到還原之效果。比較各溫度紅外線光譜分析銅表面與甲酸反應之訊號可得知，在較高溫的環境下，氧化亞銅的還原與甲酸鹽消耗速率較快，CO₂ 生成的量亦較大。總合來看，在各溫區甲酸皆可與金屬氧化物的氧反應為水分子而達到金屬表面還原的效果，差別在於低溫下反應機制較複雜，還原速率較緩慢，且有甲酸鹽殘留的問題。300°C 以上甲酸鹽充分且迅速分解生成 CO₂ 及 H₂O，有效還原氧化亞銅以淨化銅表面。

5. 參考文獻

- (1) P. J. Soinen, K. E. Elers, V. Saanila, S. Kaipio, T. Sajavaara and S. Haukka, J.

- Electrochem. Soc., 152(2005) G122.
- (2) S., Hamada; Y., Kudo and T., Tojo Colloid Surface, (1992), 67, 45.
 - (3) M. H., Yamukyan; Kh. V., Manukyana and S. L., Kharatyan J. Alloy Compd., (2009), 473, 546.
 - (4) Y., Sawada; H., Tamaru; M., Kogoma; M., Kawase and K., Hashimoto J. Phys. D: Appl. Phys., (1996), 29, 2539.
 - (5) H. Kudo, K. Ishikawa. M. Nakaishi, A. Tsukune, S. Ozaki, Y Nakata, S. Akiyama, Y Mizushima, M. Hayashi, Ade A. Akbar, T. Kouno, H. Iwata, Y Iba, T. Ohba, T. Futatsugi, T.
 - (6) K. Ishikawa, T. Yagishita, M. Nakamura, Materials Research Society 766(2003) E3.28.
 - (7) S. Poulston, R. A. Bennett, A. H. Jones, M. Bowker, Phys. Rev. B 55(1997) 12888.
 - (8) M. Bowker, S. Poulston, R. A. Bennett, P. Stone, A. H. Jones, S. Haq, P. Hollins, J. Mol. Catal. Chem. 131(1998) 185.
 - (9) H. Nakatsuji, M. Yoshimoto, M. Hada, K. Domen, C. Hirose, Surf. Sci. 336(1995) 232.
 - (10) T.G.A. Youngs, S. Haq, M. Bowker, Surf. Sci. 602(2008) 1775.
 - (11) W. Lin, Y. C. Lee, IEEE Trans. Adv. Packag. 22(1999) 592.
 - (12) G. J. Millar, D. Newton, G. A. Bowmaker, and R. P. Cooney, Appl. Spectrosc. 48 (1994) 827.
 - (13) J.Y. Lin, K.G. Neoh, W.K. Teo, J. Chem.Soc. Faraday Trans., 90 (1994) 355.
 - (14) M. Bowker, S. Haq, R. Holroyd. P. M. Parlett, S. Poulston and N. Richardson, J. Chem.Soc. Faraday Trans.,92 (1996) 4683.
 - (15) J. M. Song, Y. C. Chang-Chien, B. C.

Huang, W. T. Chen, C. R. Shie, C. Y. Hsu, Corrosion Sci. 53(2011) 2283.