

以有機酸氣氛進行銅表面改質之研究

Surface modification of Cu with organic acid vapors

張智勛² 宋振銘^{*1} 蔡嘉航¹Chih-Hsun Chang² Jenn-Ming Song^{*1} Chia-Hang Tsai¹¹國立中興大學材料科學與工程學系 ²國立東華大學材料科學與工程學系

NSC 101-2628-E-005-001-MY2

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，但由於銅表面極為容易氧化，故如何潔淨銅表面一直是項重要課題。本研究以有機酸蒸氣還原銅表面氧化物來達到銅表面潔淨目的，並由電解拋光與檸檬酸溶液浸泡，進行比對。由 UV-vis 與 XPS 光譜分析可得知，原試片表面存在 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 CuO 與 Cu_2O ，經電解拋光、檸檬酸浸泡以及甲酸蒸氣處理皆可使 CuO 與 Cu_2O 之吸收峰強度下降，但降低 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 峰的效果較不明顯。XPS 縱深成份分析顯示，未處理銅試片表面之氧含量在深度 2 nm 深度時仍然超過 10 at%，而分別經過電解拋光、檸檬酸或甲酸蒸氣處理後的試片大多在深度 0.5 nm 時氧含量可降至 5 at% 以下，表面碳污染亦可被清除。由粗度量測結果可發現，電解拋光與檸檬酸兩種處理皆會使粗糙度下降，而經甲酸氣氛處理試片表面粗糙度則未變動，顯示甲酸氣氛處理與其它兩者之表面淨化運作方式並不相同。

關鍵字：有機酸、表面改質、UV-vis、XPS

Abstract

Due to the excellent electrical and thermal conductivities, as well as superior ductility and manufacturability, copper has been widely used as interconnect materials. However, copper still possesses a notorious drawback of easy oxidation. Using carboxylic acid vapors, this study develops a vapor phase method for cleaning copper surface. Compared with commercial processes such as electro-polishing, chemical mechanical polishing and etching treatment by acid solution or plasma, the proposed process has great potential because neither wet process nor high vacuum are needed. According to the UV-visible spectra, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO and Cu_2O can be detected on the surface of as-received copper foils stored at ambient. The intensity of copper oxides could be significantly reduced subjected to electro-polishing, citric acid solution and carboxylic acid vapors respectively. On the other hand, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ is not easy to removed by the above treatments. The ability for surface cleaning of carboxylic acid vapors is slightly inferior to electro-polishing and citric acid. However, carboxylic acid vapors can help to clean the residual phosphor on electro-polished surface. Unlike the two wet treatments, cleaning by carboxylic acid vapors doesn't affect the surface roughness. It implies that different mechanisms for removing copper oxides work.

Keywords: organic acid、surface modification、UV-vis、XPS

1. 前言

由於銅於空氣下極容易生成氧化層，造成銅在應用上的困難，故銅表面清潔為電子應用上的一大課題，銅表面清潔處理可分為物理處理與化學處理兩種，其中物理方法有直接拋光、鑽石刀切割、高能量粒子轟擊，W. Ruythooren 等人利用鑽石刀將銅接點上端消除，以露出乾淨無氧化的表面⁽¹⁾，而 A. Shigetou 團隊則以氫離子取代鑽石刀，直接轟擊氧化層使之剝離銅表面⁽²⁾，化學方法則有酸鹼洗、電解拋光等直接腐蝕的方式與濕式還原法、乾式還原法，直接腐蝕對試片表面有一定的破壞，但在適當的條件下則因為將凹凸不平的表面腐蝕，可以得到平整而潔淨的表面，濕式還原法則利用檸檬酸等針對氧化銅做還原的溶液，以浸泡的方式將試片上的氧化層清除，進而達到清潔銅表面的效果，與直接腐蝕一樣的是容易有殘留的鍵結殘存在表面上，乾式還原法則利用氫氣來對試片表面做處理，通常需要提高溫度來使還原反應進行，有著容易進行後續處理與不易殘留的優點。

由前人的文獻可知⁽³⁻⁶⁾，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，清潔的金屬表面並不一定有比較好的催化效果，反而言之，對金屬氧化物做甲酸處理後，若能將甲酸鹽與羥基清除，便可得到一潔淨的金屬表面，整理 T.G.A. Youngs、W. Lin 與 M. Bowker 等人的著作^(7,8)，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根 (HCOO^-) 與氫離子 (H^+)，其中甲酸根與氧化銅表面上的 Cu 鍵結而形成甲酸鹽 ($\text{CH}(\text{OCu})_2$)，而氫離子則與氧化銅表面上的氧形成羥基 ($-\text{OH}$)。在不同溫區，甲酸鹽與羥基將進一步反應成 CO_2 、 H_2 或 H_2O 。

由於銅為一極易氧化的金屬，尤其在暴露於空氣中的時候，在表面會形成一定厚度的氧化層，一般乾淨無氧化層的銅表面呈現亮粉紅的顏色，而隨著氧化層的厚度增加，顏色會慢慢變深而呈現深褐色，然而要將氧化層的顏色差異數據化非常不容易。近來有利用 UV-vis 測量表面的反射率，再將反射率換為吸收率，吸收率越高的代表其氧化程度越高，以此定量氧化程度，並佐以 XPS 的分析來對照氧化程度的差異⁽⁹⁾。

文獻曾提及甲酸蒸氣有著還原銅表面氧化層的效果⁽¹⁰⁾，本研究以銅片經由不同前處理後的除氧效果，分別利用電解拋光與檸檬酸處理後，再進入甲酸氣氛退火，接著以 UV-vis 光譜、XPS 與表面粗度計進行比較銅表面的除氧效果。

2. 實驗步驟

試片製備

本實驗以工業純銅 (copper, 99.9%) 之薄片 (10 X 20 X 0.3 mm)，先以丙酮與酒精於超音波震盪下清洗 3 min，再以 D.I. water 晃洗 1 min，此步驟結束後的試片為未經前處理與甲酸處理的對照組 (non treatment, NT)，接著分別進行檸檬酸與電解拋光兩種前處理，檸檬酸處理是將未處理試片以 25% 檸檬酸水溶液超音波震盪，命名為 CA (citric acid)；電解拋光試料 (electro-polishing, EP) 之電解液為磷酸水溶液，陰極為銅，未處理試片則置於陽極。將未處理 (NT)、檸檬酸 (CA) 電解拋光 (EP) 之試片於 200 °C 下通入甲酸氫氣混和氣氛持溫 20 min，取出試片分別得到甲酸處理試片 (NTF)、檸檬酸處理加甲酸處理試片 (CAF) 與電解拋光加甲

酸處理試片 (EPF)。Table 1 整合本實驗六種實驗試料及其代號。

各試料使用UV-vis光譜測試儀(UV-2600外加積分球ISR-2600plus)分析表面狀態，測試波長由200 nm至800 nm，採用反射式測量(R%)，將不同的試片進行測量後，得到之圖譜以100%-R%將反射率轉換成吸收率，而後進行Gauss fitting，得到CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂等不同的波峰。表面形貌以粗度儀定量試片表面粗糙度，粗度儀型號為日本東京精密之SURFCOM 130A，測量距離為1 μm，於每個試片上量測10條線後取平均，得到粗糙度(Ra)的平均值。

表面成份與元素鍵結分析以XPS(光電子能譜儀型號為Thermal K-Alpha)進行，縱深分析範圍由表面到2 nm，每0.2 nm 掃描一次。

Table 1 Designation of the samples

NT	Non treatment (未處理)
NTF	Non treatment & Formic acid (甲酸處理)
CA	Citric acid (檸檬酸處理)
CAF	Citric acid & Formic acid (檸檬酸接續甲酸處理)
EP	Electro-polishing (電解拋光)
EPF	Electro-polishing & Formic acid (電解拋光接續甲酸處理)

3. 結果與討論

3.1 UV-vis吸收率分析

UV-vis光譜分析圖譜列於Fig.1，圖中可發現在可見光500nm位置，未處理之吸收率為所有試片最高，這代表其表面氧化物相對較厚，而分別以不同前處理後皆可有效降低其吸收度，而甲酸處理後可再進一步降低，UV-vis之吸收峰位於410 nm、550nm與280 nm，經判斷分別為CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂。經由Gauss fitting後可發現無處理試片之CuO 吸收峰明顯高於其他經過處理後的試片，Fig.2 為未處理試片Gauss fitting圖，Fig.3 為不同試片UV-vis波峰比較圖，由圖中可發現不同處理對於CuO、Cu₂O皆能有效的降低，而甲酸處理後則可再進一步降低，Cu(OH)₂則較無明顯變化。

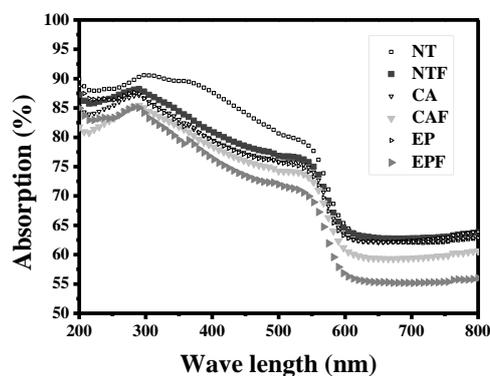


Fig.1 UV-vis spectra of the Cu surfaces subjected to different surface treatments

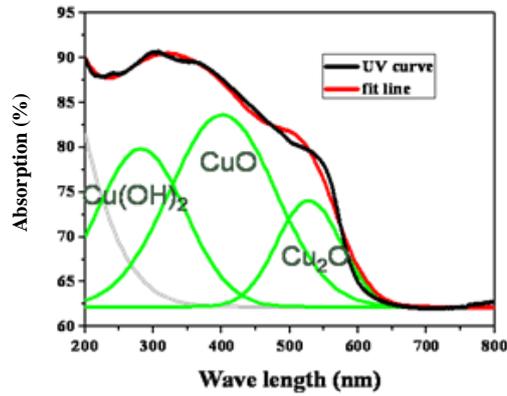


Fig.2 UV-vis spectra of the NT specimen and corresponding Gauss fitting

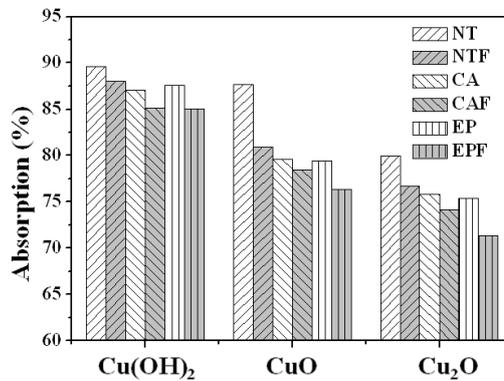


Fig.3 The absorption of structural phases on the surface subjected to various treatments

3.2 表面粗糙度分析

Fig.4 為測試的粗糙度(Ra)與UV-vis吸收率的比較圖，於圖中可發現不同的處理皆可使吸收率下降，而甲酸處理後可再進一步下降吸收率，此外經由兩種前處理皆會使得粗糙度下降，尤其是經由電解拋光處理之試片明顯較為光滑平整，經過甲酸處理後則粗糙度並無明顯變化，這說明甲酸處理之還原機制與兩種濕式處理並不相同。

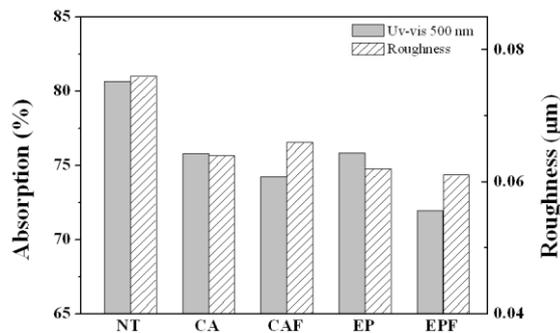


Fig.4 The absorption at 500 nm and roughness of the surfaces subjected to different

3.3表面鍵結能分析

經不同處理試片表面XPS光譜以Fig.5 NT試片以及Fig.6 CAF試片為例。可判斷NT試片表面上除了與UV-vis結果一樣有著Cu(OH)₂、CuO、Cu₂O的鍵結，另外還偵測到一些丙酮的殘留物(CH₃CO*CH₃)，而CA試片表面鍵結分析，由O與Cu的分析上仍有Cu(OH)₂、CuO、Cu₂O鍵結，而C分析上則有CO/Cu與C=O等可能為檸檬酸殘留，而於Fig.6的CAF試片分析上可發現，C與O分析皆有HC(O)OH/O₂/Cu與CO/Cu的氣體吸附鍵結，而非以化合物形式殘留於試片表面，於EP試片分析上C、O分析看不出明顯鍵結，而於P的分析上則有著P₂O₅鍵結殘留，EPF試片表面分析中，於O與C分析可看到羧基的鍵結(-COOH、C=O、-C-O)。

Fig.7 為不同試片的縱深分析，於圖中可發現除了NT外，其他試片的氧含量在2 nm時皆可降低至6%以下，CA與CAF試片其雖氧含量有明顯降低而達到除氧的效果，不過碳含量則偏高，直到2 nm都還有10%左右，於EP與EPF試片分析上可發現，EP的氧含量在2 nm時相較於CA高了不少接近6%，這也許是因為試片表面殘留P₂O₅等磷氧化物造成的影響，然而於EPF分析中則與CAF並無太大差異，此外EPF中的碳含量為所有試片最低，接近無法探測，推測甲酸處理可進一步清除電解拋光所殘留的氧化物，且電解拋光處理加甲酸處理對表面的碳殘留也有清淨的效果。

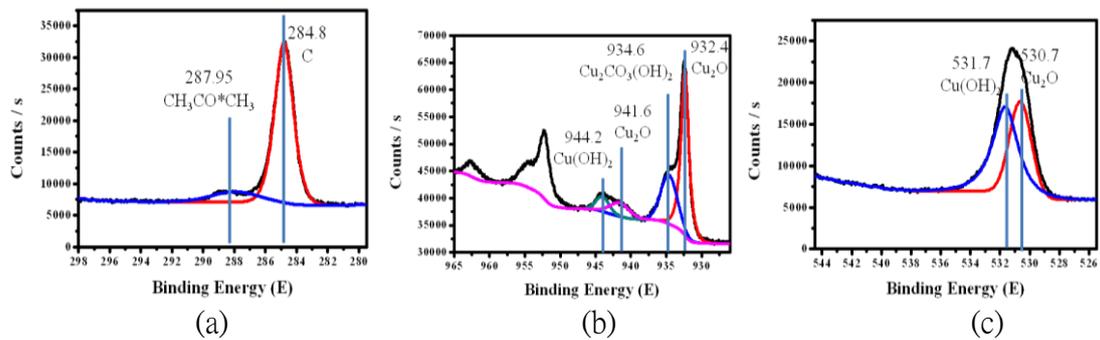


Fig.5 XPS spectra of the NT specimens and fitting: (a)C1s (b)Cu2p (c)O1s

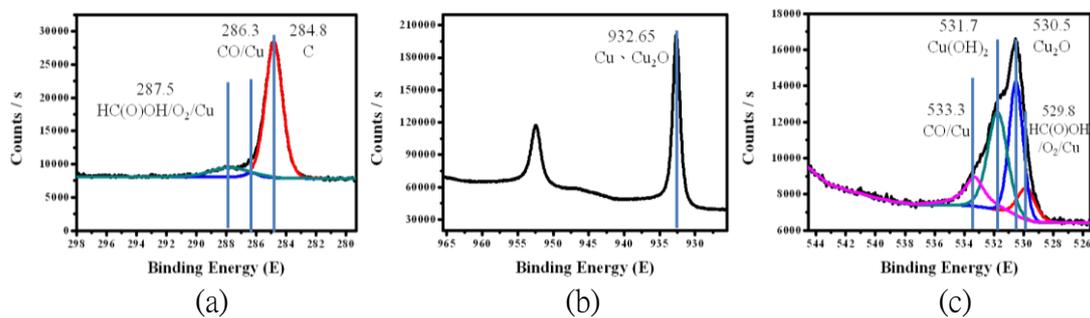


Fig.6 XPS spectra of the CAF specimens and fitting: (a)C1s (b)Cu2p (c)O1s

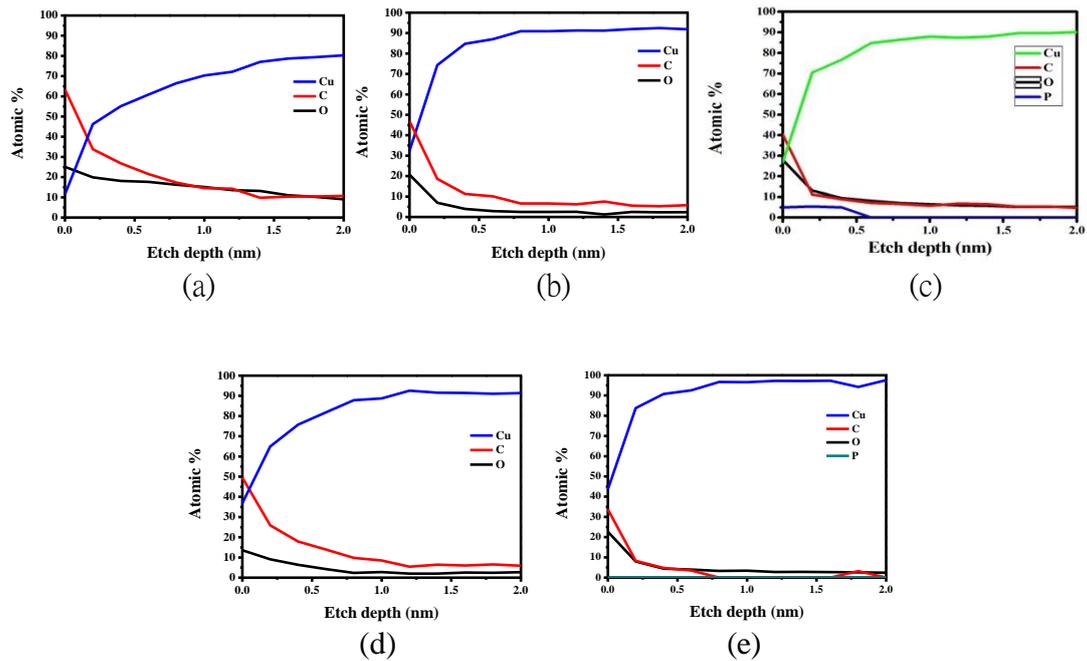


Fig.7 Depth profiles of the samples subjected to different treatments (a)NT (b)CA (c)EP (d)CAF (e)EPF

4. 結論

比較各試片 UV-vis 光譜分析銅表面吸收率可得知，檸檬酸、電解拋光以及甲酸處理均可降低氧化程度，清淨銅表面。由前兩者可降低表面粗糙度，甲酸處理並未影響表面形貌的結果看來，甲酸清除氧化物之機制明顯與其它兩者不同。UV-vis 光譜分析可發現試片上有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 Cu_2O 與 CuO 生成，而檸檬酸、電解拋光以及甲酸處理均可讓 Cu_2O 與 CuO 強度降低，但對於 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 效果並不明顯，推測可能是水氣吸附所造成的結果。XPS 的縱深分析可進一步證實檸檬酸、電解拋光與甲酸處理皆可將氧化層去除，此外，甲酸可進一步淨化經電解拋光表面，綜合 UV-vis 光譜儀、粗糙儀與 XPS 的結果，電解拋光加上甲酸處理的除氧效果最好，且可得到一較光滑的平面。

5. 參考文獻

- (1) W. Ruythooren, A. Beltran and R. Rabie, *EPTC* (2007) 315.
- (2) A. Shigetou, T. Itou, and T. Suga, *J. Mater. Sci.* 40(2005) 3149.
- (3) S. Poulston, R. A. Bennett, A. H. Jones, M. Bowker, *Phys. Rev. B* 55(1997) 12888.
- (4) M. Bowker, S. Poulston, R. A. Bennett, P. Stone, A. H. Jones, S. Haq, P. Hollins, *J. Mol. Catal. Chem.* 131(1998) 185.
- (5) H. Nakatsuji, M. Yoshimoto, M. Hada, K. Domen, C. Hirose, *Surf. Sci.* 336(1995) 232.
- (6) K. Ishikawa, T. Yagishita, M. Nakamura, *Materials Research Society* 766(2003) E3.28.1
- (7) T.G.A. Youngs, S. Haq, M. Bowker, *Surf. Sci.* 602(2008) 1775.
- (8) W. Lin, Y. C. Lee, *IEEE Trans. Adv. Packag.* 22(1999) 592.
- (9) J. M. Song, Y. C. Chang-Chien, B. C. Huang, W. T. Chen, C. R. Shie, C. Y. Hsu, *Corrosion Sci.* 53(2011) 2283.
- (10) K. Ishikawa, T. Yagishita and M. Nakamura, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*

266(2003)E3.28.1.