

Cu@Ag 殼核奈米粒子耐熱性探討

Thermal Stability of Cu@Ag Core-shell Nanoparticles

蔡齊航¹ 宋振銘^{2*} 陳詩芸³Chi-Hang Tsai¹, Jenn-Ming Song², Shih-Yun Chen³

1 國立台灣科技大學應用科技研究所

2 國立中興大學材料科學與工程學系

3 國立台灣科技大學材料科學與工程系

*samsong@nchu.edu.tw

國科會計畫編號：NSC99-2221-E-005-119-MY2

摘要

近年來以 Cu 奈米粒子製備微電子導線引起相當大的關注，慮及後續的高溫製程，如何降低氧化速率與氧化產生量來提高品質對該奈米材料的應用相當重要。本研究以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作為保護劑並配合還原置換法製備出 Cu@Ag 核殼奈米顆粒(粒徑大小約 25 nm，原子百分比為 Ag/Cu=1:8)，利用臨場同步輻射 XRD 即時觀測於升溫過程之相變化。藉由表面電漿共振吸收峰、EDS 線分析及 Cu、Ag 兩晶格面重疊所產生之莫瑞條紋確認本研究合成粒子之核殼特徵。臨場同步輻射 XRD 觀察，在低溫時僅只有一寬且弱的 Ag (111)繞射峰產生，隨著溫度上升，該 Ag 繞射峰由寬轉為尖銳，同時在 400°C 時出現 Cu (111)繞射峰，然而 Cu 隨即氧化成 Cu₂O 及 CuO，且此氧化物之形成溫度都較純 Cu 奈米顆粒至少高出 200 °C 以上，由此可知以 Ag 包覆 Cu 奈米粒子確實能有效改善其氧化性質。

關鍵字：Cu@Ag 核殼奈米粒子、臨場同步輻射 XRD、相變化

Abstract

Cu@Ag core-shell nanoparticles have been regarded as a potential solution for the next generation interconnect materials. Considering sintering at high temperatures, it is important to avoid the oxidation and thus negative influence on electrical properties. In this study, PVP-protected Cu@Ag core-shell nanoparticle deposits (with average particle diameter of about 25 nm and Ag/Cu ratio in atomic percentage of 1/8) were synthesized and their phase transformation upon heating in air was investigated via *in situ* synchrotron radiation X-ray diffraction. The core-shell structural feature can be verified by the surface plasma resonance peaks and EDS line scanning, as well as Moiré patterns raised by overlapping the Cu and Ag lattices which could be observed in the core region. At low temperatures, only a weak and broad (111) diffraction peak of Ag could be detected. Upon heating, the Ag diffraction peak became sharpened and the Cu signal emerged simultaneously at around 400 °C. Cu was then soon transformed to Cu₂O and then CuO. The formation temperatures of the oxides were much higher than those of pure Cu nanoparticles with a similar average size. This indicates the oxidation of copper can be effectively retarded by the Ag shell.

Keywords: Cu@Ag core-shell nanoparticle, *in situ* synchrotron radiation X-ray, phase transformation.

1. 前言

當前微電子構裝發展重要趨勢之一，為利用奈米金屬顆粒懸浮液，將其製備為奈米金屬墨水，經低溫熱處理即可獲得高性能之微導線與微接點。如金屬微接點與微導線、無線射頻識別裝置(RFID)[1]、薄膜電晶體(TFTs)[2]及軟性電子產品(Flexible Electronics)[3]之重要組成結構，其主要原理為利用奈米粒子高表面積/體積比特性，致使奈米粒子具低熔點等優點，因而增加其應用性。Wong 等人曾提出一理念利用奈米金屬顆粒特性，不僅應用於噴印微導線，亦可將導電性良好之材料作為無鉛接點材料[4.5]。

目前 Ag 奈米粒子應用在噴墨製程技術方面上已相當廣泛，考慮成本以及性能提升，Cu 奈米粒子曾被提出做為 Ag 奈米粒子之取代材[6]，因 Cu 具有較佳導電性及較低價格，然而 Cu 奈米粒子極易氧化，無論在製備、儲存以及後續製程均存在相當大的問題，近年來有許多研究團隊致力於上述問題的改善，其中一方法為將 Ag 包覆於 Cu 奈米粒子表面，以形成核殼結構，過去製備 Cu-Ag 核殼奈米粒子，常見合成方法有電沉積、熱蒸鍍以及離子交換法，亦有文獻利用化學還原法合成出 Cu-Ag 核殼奈米粒子[7.8]，本研究製備核殼結構之雙金屬奈米粒子，即依序先將某一金屬前驅鹽還原成核金屬奈米粒子，再將第二種金屬前驅鹽還原沉積於核金屬粒子上以形成核殼結構雙金屬奈米粒子。Cu 與 Ag 並存，除了抗氧化性改善以外，在微電子構裝應用上，也具其他益處，與純 Cu 相比，Cu (Ag)合金具有較好之電遷移阻抗。在相變化觀察方面，文獻利用熱重分析儀對以聚丙烯酸鈉為保護劑合成之 Cu-Ag 核殼粒子進行分析，由其結果可知在 200 °C 以上，Ag 殼遭破壞，進而內部的 Cu 殼暴露於空氣下而氧化[9]。

臨場同步輻射 X 光繞射儀為一強且偵測訊號佳之輻射原有利於觀察奈米材料之結構、物理及化學性質[10]，為了得到較佳之分辨率，本實驗將奈米粒子沈基於基板上，並在加熱過程中偵測其繞射峰變化。

2. 實驗步驟

2.1 Cu@Ag 奈米粒子製備

本合成方法是利用硼氫化鈉逐步還原法(實驗流程如 Fig. 1)。先取濃度為 1.6 mM 之金屬前驅鹽(CuCl₂)水溶液於燒杯中，另取 0.29 mM 聚乙烯吡咯酮(PVP)作為保護劑加入溶液中，此目的為避免奈米粒子聚集及提高奈米粒子粒徑之均勻度及穩定度，將此溶液以 95 °C 加熱，持續攪拌 6 min，以確定聚乙烯吡咯酮(PVP)已完全溶解。加入以 1 wt% 硼氫化鈉(NaBH₄)水溶液與 4 wt% 檸檬酸三鈉鹽(Na₃C₆H₅O₇)水溶液之混合液還原劑，加入還原劑後持續攪拌加熱 15 min，此過程將金屬離子還原形成金屬奈米粒子，而後加入另一濃度為 0.2 mM 金屬前驅鹽(AgNO₃)水溶液進行反應持續攪拌加熱 10 min 後，移除加熱源再攪拌 10 min，避免奈米粒子由高溫直接冷卻造成結構變異。

2.2 分析儀器

2.2.1 穿透式電子顯微鏡

使用儀器機型為 Philips Tecnai G₂，其加速電壓為 200 kV，試片製備方式為將金屬奈米粒子水溶液滴數滴於鍍碳銅網及鍍碳金網上，並以真空乾燥一至兩天(真空度約至 10^{-2} torr)。

2.2.3 紫外光/可見光吸收光儀

本研究採用 Varian Cary 100 UV-Visible spectrometer 紫外光與可見光吸收光譜儀量測含金屬奈米粒子溶液之表面電漿共振所產生特性吸收峰吸收光譜，其原理為觀測電磁波與物質作用前後其強度之改變量，以探討其光學性質。當入射光束在傳導途徑上碰到金屬層界面時，入射光之電磁場頻率與金屬侷域性表面電漿子之共振頻率相等時，侷域性表面電漿子會吸收其光能並激發，並對應波形形成一特性吸收峰。量測時將金屬奈米粒子溶液滴入光徑為 1 cm 之雙面拋光 PMMA 容槽，波長解析度為 1 nm，掃描速率為 260 nm/min。掃描波長範圍為 350 nm 至 700 nm。

2.2.4 臨場同步輻射 X 光繞射儀

本實驗使用國家同步輻射中心光束線 17B1 實驗站的八環 X 光繞射儀，實驗所用之光束線為單色光，其能量為 8 KeV、波長(λ)為 1.55 Å，升溫 XRD 光譜是將樣品置於利用電阻加熱之銅載台，於空氣中以 5 °C/min 升溫。為減少取樣時間，對樣品以 5° /min 之掃描速率於 2 θ 範圍為 34°~ 47° 之間來回掃描，並同時監控繞射峰的變化。其試片製備方法，利用高速離心機以轉速 20000 rpm 將金屬奈米粒子水溶液離心，取其底部奈米粒子沉積物滴至 1x1cm² 之矽基板上。並以真空乾燥(真空度約至 10^{-2} torr)。

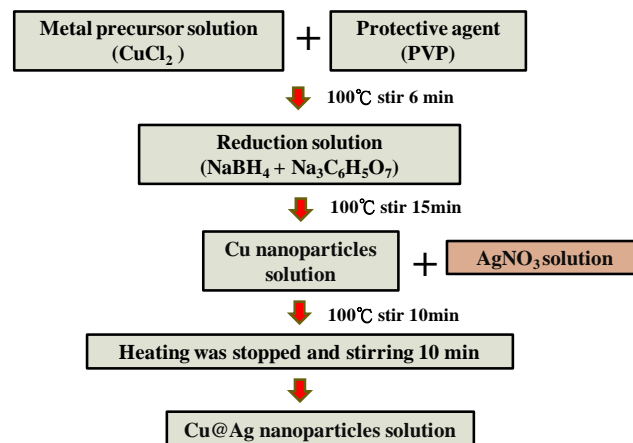


Fig. 1 Experimental flow chart of synthesis Cu@Ag nanoparticles

3. 結果與討論

3.1 Cu@Ag 奈米顆粒性質鑑定

由 Fig. 2 UV-vis 吸收光譜可觀察到純 Cu 之表面電漿共振吸收峰波長在 580 nm，與文獻相符[11-13]，而在 Cu@Ag 奈米顆粒，一強吸收峰位於 415 nm 來自於 Ag，而在 590 nm 有一較弱吸收峰產生則是 Cu 之表面電漿共振特性所導致[14]。Fig. 3 為 Cu 奈米顆粒 TEM 影像圖，其平均粒徑大約 20±3.5 nm，而由高解析度穿透式電子顯微鏡影像分析(Fig. 3 (b))則顯示晶格影像大小間距為 0.20 nm 符合(111)面間距。Fig. 3(c)EDS 結果並未偵測

到不純物的訊號，圖中的 Au 訊號來自於 Au 網。圖 4 為 Cu@Ag 奈米顆粒 TEM 分析結果，由 Fig. 4(a)可得其粒徑大小約為 25 ± 2.7 nm，Fig. 4(b)高解析度穿透式電子顯微鏡影像分析顯示其晶格影像間距為 0.23 nm，符合 Ag(111)面間距，此來自於外層 Ag 殼。將 Cu@Ag 奈米顆粒進行元素成分分析(Fig. 5)，由 EDS 光譜(圖 5(b))分析結果得知其組成成分為 16.5 at% Ag 及 83.5 at%Cu，與實驗條件所設定 Ag/Cu 比例接近，而由線性掃描之結果證明，此核殼型奈米顆粒為 Cu_{core} 與 Ag_{shell} 所構成。

Cu@Ag 奈米顆粒核殼結構進一步可由莫瑞條紋(moiré fringe)的產生而驗證(Fig. 6 所示)，由高解析度穿透式電子顯微鏡影像 Fig. 6(b)及(c)顯示，其莫瑞條紋間距為 1.53nm，Fig. 6(d)為莫瑞條紋產生機構示意圖，當電子束行徑上有兩晶體重疊，二個晶體的晶格面平行，而晶格面間距略有差異，則產生平行原晶格面的莫瑞條紋[15.16]，當條紋和 Δg ， g_1 以及 g_2 垂直，但和原晶格面平行，設 D 為條紋間距如下所示：

$$\Delta g = g_2 - g_1 \quad (1)$$

$$D = \frac{1}{g_2 - g_1} = \frac{d_1 d_2}{|d_1 - d_2|} \quad (2)$$

將 $d_1=0.20$ nm(Cu (111)原子平面間距)及 $d_2=0.23$ nm(Ag (111)原子平面間距)代入於式(2)中，經計算可得 $D=1.53$ nm 此值於影像所量測結果一致。

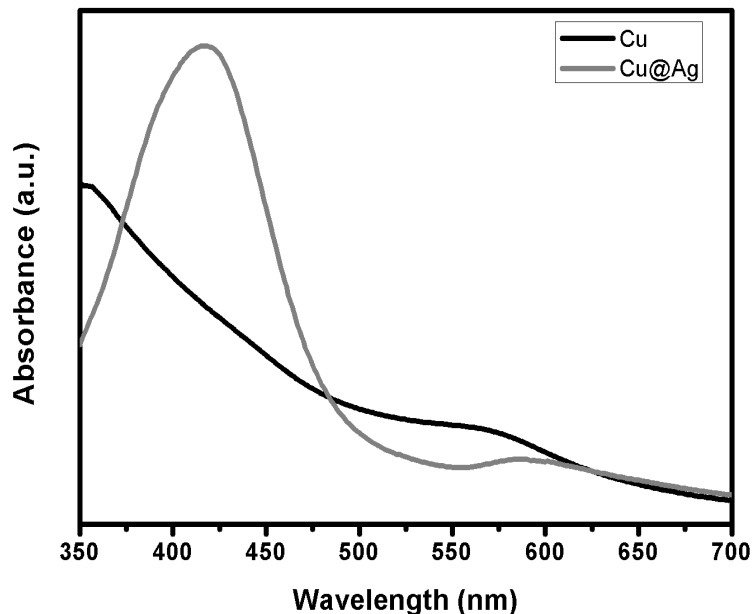


Fig. 2 UV-visible absorption spectra of the Cu and Cu@Ag NPs.

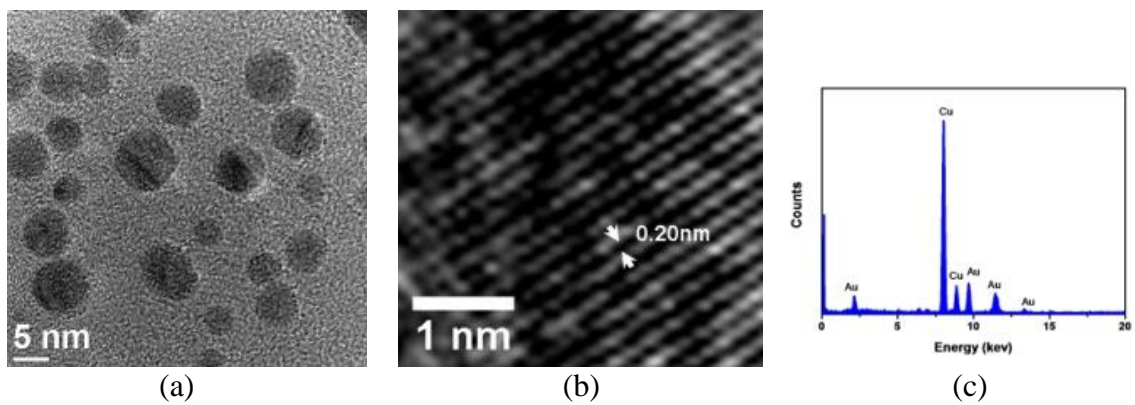


Fig. 3 TEM observation of Cu nanoparticles: (a) bright field image (b) HR-TEM image (c) EDS spectrum (The Au signals in the EDS spectrum stemmed from the Au grids).

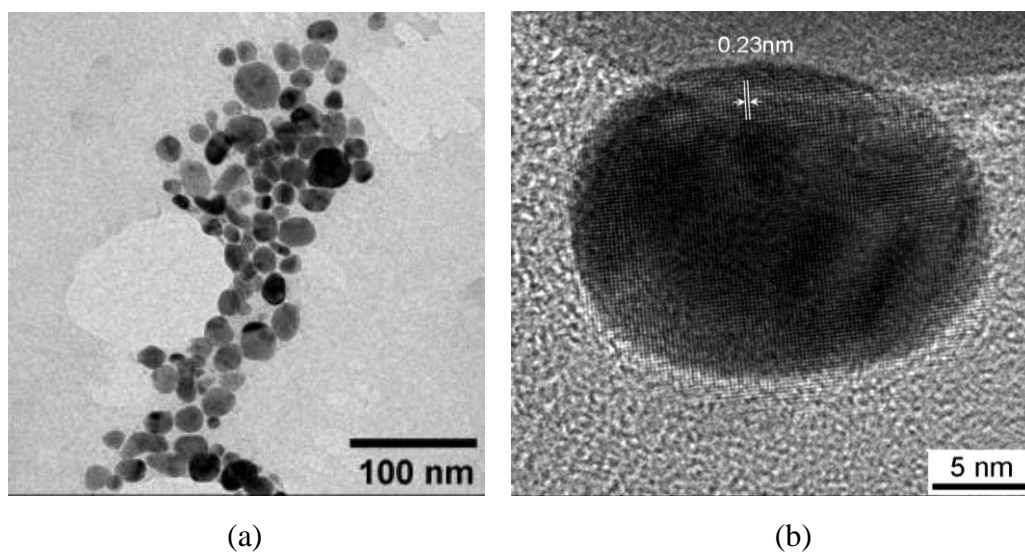


Fig. 4 TEM observation of Cu@Ag nanoparticles: (a) bright field image and (b) HR-TEM image.

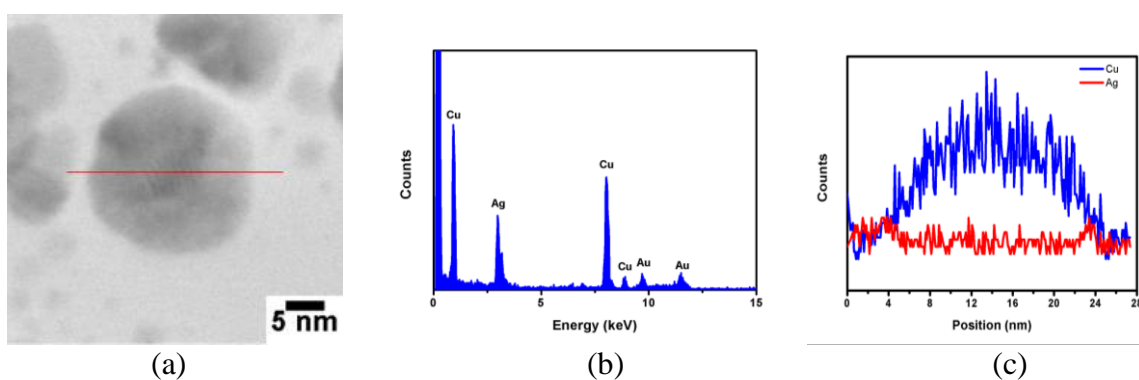


Fig. 5 Line scanning analytical results: (a) STEM mode images (b) EDS spectrum results (The Au signals in the EDS spectrum stemmed from the Au grids) (c) elemental line-scanning.

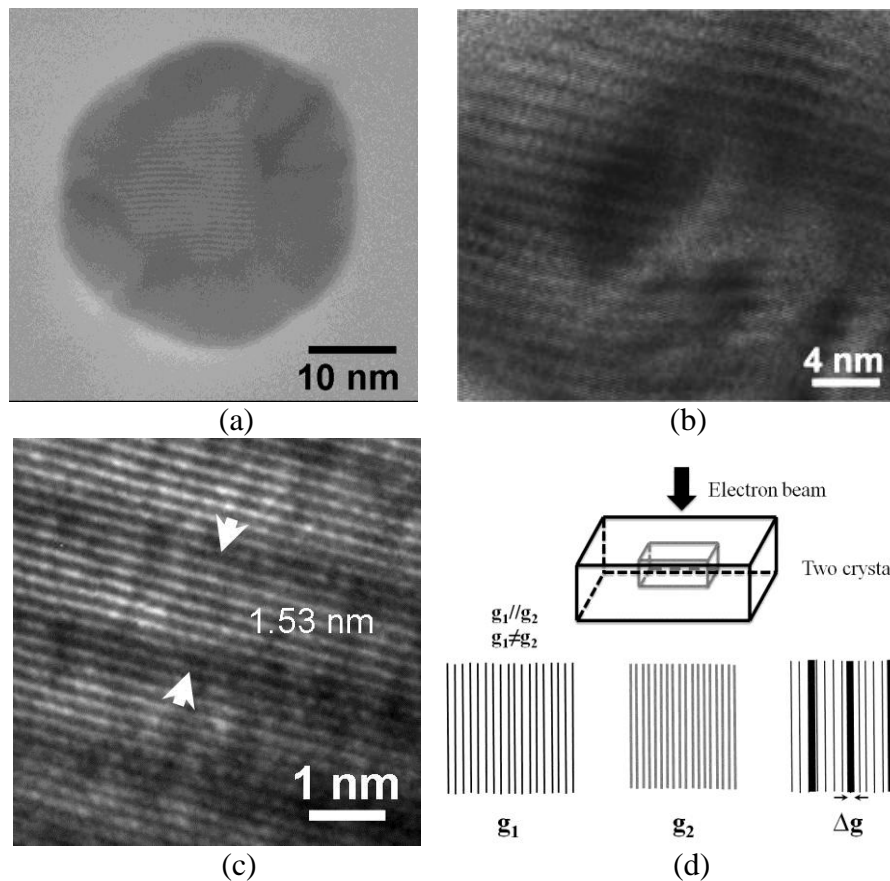


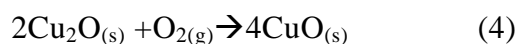
Fig. 6 Moiré patterns: (a)STEM image(b)(c)HR-TEM image(d) translation moiré fringes diagram.

3.2 臨場同步輻射 X 光繞射

Fig. 7(a)為 Cu 奈米顆粒沈積物沈積於矽基板上由 25 °C 升溫至 750 °C 之 X 光繞射光譜。圖中可明顯觀察到 Cu (111)於低溫時繞射峰既寬且弱，導因於奈米粒徑效應，隨溫度升高，繞射峰強度由弱逐漸變強且尖銳，即表示具有較好的結晶性。Table 1 為各相所形成之溫度，在 25 °C 至 369 °C 範圍中可偵測出 Cu 繞射峰，而在 240 °C 或以上，除了 Cu 繞射峰外另出現一弱 Cu₂O 訊號，顯示 Cu 奈米顆粒以氧化，隨後在 406 °C，Cu 及 Cu₂O 則被 CuO 取代。 Fig. 7(b)為 Cu@Ag 奈米顆粒沈積物於矽基板上之同步輻射升溫 X 光繞射光譜，隨著溫度上升，Ag(111)繞射峰變得尖銳也向低角度偏移，而在 532 °C 偵測到 Ag (220)繞射峰，此外隨著 Ag 繞射峰愈來愈尖銳，在 408 °C 出現 Cu (111)訊號，此溫區之後，Cu 繞射峰則於 506 °C 消失，繼而出現 Cu₂O(532 °C)繞射峰，隨即變成 CuO(569 °C)。各氧化物生成溫度亦有所不同，如 Fig. 8 所示，在低溫區主要氧化物為 Cu₂O，Cu₂O 較常於低氧環境下生成，如下反應式所示[17]:



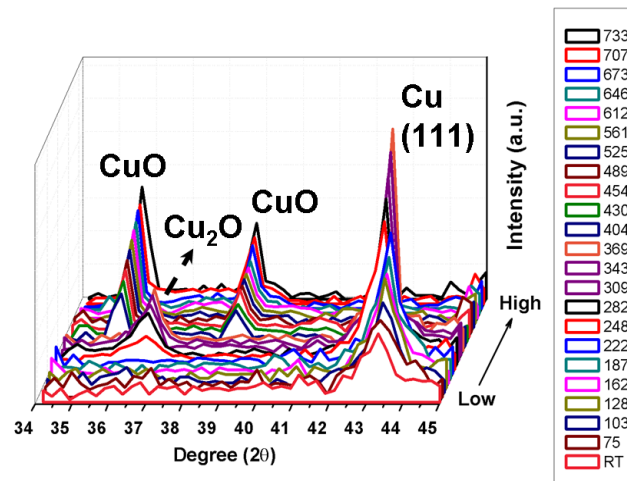
在 Cu 及 Cu₂O 訊號後隨即出現 CuO，其為最終氧化物，可藉由反應式得知 CuO 生成來自於 Cu 完全消耗完畢後，進一步的由 Cu₂O 變成 CuO，



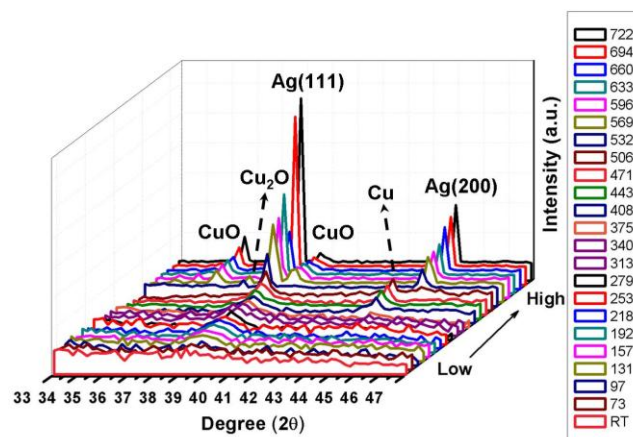
除了內部氧的擴散外，在反應過程中 CuO 層同時產生外部離子的擴散。此奈米結構在本實驗中因而提升了 Cu 晶界的擴散，且在加熱過程促進了 Cu₂O 相轉變成 CuO。無論 Cu₂O 及 CuO，Cu@Ag 試片所出現溫度都較純 Cu 奈米粒子沉積物高 150 °C 左右，由此結果可相信 Ag 殼確實對氧化行為有影響。

Table 1 The formation temperature for the phases.

	Cu NPDs	Cu@Ag NPDs
Cu	RT~369 °C	408~506 °C
Cu ₂ O	248~369 °C	532~569 °C
CuO	404~733 °C	569~722 °C
Ag	---	RT~722 °C



(a)



(b)

Fig. 7 *In situ* XRD spectra of NPDs on Si substrates as a function of heating temperature: (a)Cu (b)Cu@Ag

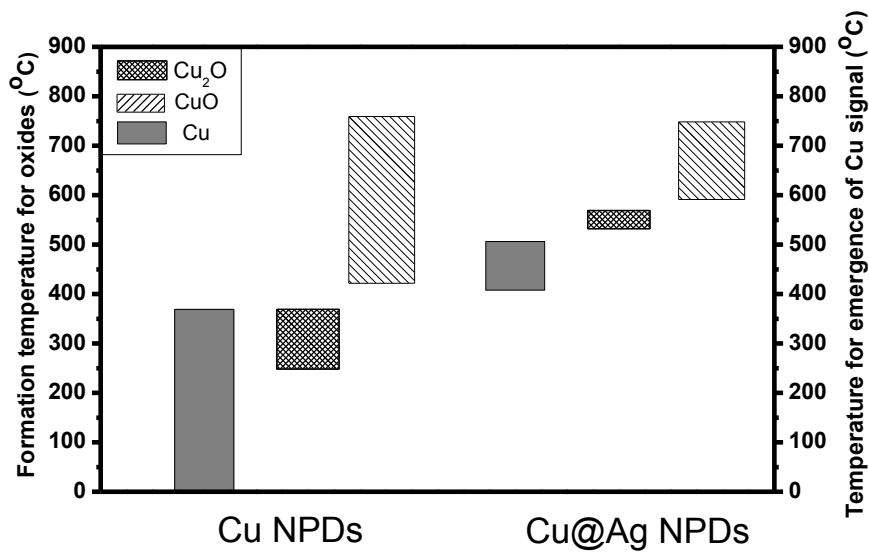


Fig. 8 The temperatures for the appearance of oxide phases.

3.3 熱處理後奈米沉積物之表面形態觀察

Cu@Ag 試片熱處理至 722 °C 冷卻至室溫後之光譜峰值對應鍵結能列於 Table 2，由 Cu2p 光譜峰值(933.74 eV 及 953.55 eV)相當接近於 CuO (933.7 eV 及 952.7 eV[18])，其中 O1s 光譜峰值亦接近 CuO，而 Ag3d 的光譜值則為純 Ag。CuO 及 Ag 相的存在可由 X 光繞射光譜獲得佐證。

為了進一步釐清 Ag 殼層在加熱過程中所造成之影響，Fig. 10 為 Cu@Ag 奈米顆粒沉積物經由熱處理升溫至 250 °C 及 500 °C 而後冷卻至室溫之 EDS mapping，由 Fig. 10(a) 熱處理條件為 250 °C 時，可看出 Cu 核於 Ag 殼聚集結合一起，進一步將熱處理升至 500 °C(Fig. 10(b))，由 SEM 及 TEM 影像(Fig. 11)可看出，Ag 殼不再包覆於 Cu 殼上，且發現 Ag 殼於銅粒子融合過程中於 Cu 表面收縮形成不連續奈米微粒，Cu 殼將不再受 Ag 殼層保護，因而暴露於空氣中氧化，由此可驗證在升溫 X 光繞射光譜中於 408 °C 出現 Cu 訊號後隨即在 532 °C 偵測到氧化銅。

Table 2 XPS binding energy values for the heat-treated Cu@Ag NPDs

	Cu2p_{3/2} (eV)	Cu2p_{1/2} (eV)	Ag3d_{5/2} (eV)	Ag3d_{3/2} (eV)	O1s (eV)
Cu@Ag NPDs	933.74	953.55	368.22	374.22	529.58
Ag [18]	---	---	368.2	374.2	---
CuO [18]	933.7	952.7	---	---	529.6

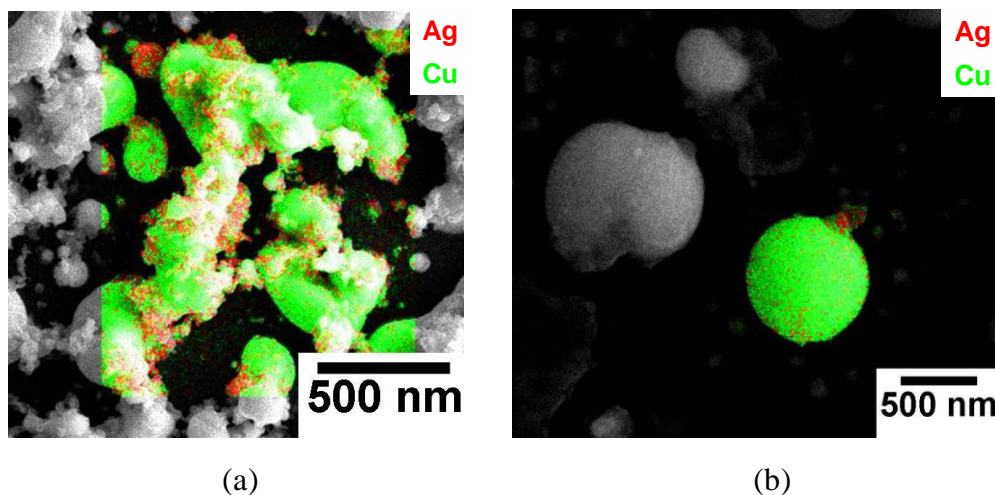


Fig. 10 Mapping of Cu@Ag NPDs after heating to different temperatures: (a) 250 °C (b) 500 °C.

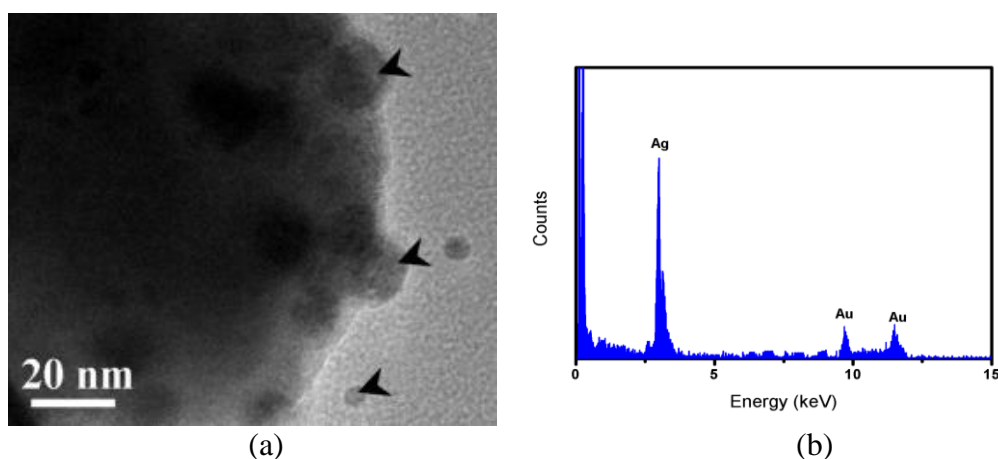


Fig. 11 The Cu@Ag NPDs after heating to 500 °C: (a)TEM image and (b) EDS results.

4. 結論

本研究中，利用 PVP 為保護劑合成出 Cu 及 Cu@Ag 奈米顆粒，利用升溫即時同步輻射 XRD 觀察其變化，由於 Ag 殼層的保護，銅氧化物之形成溫度都較純 Cu 奈米顆粒至少高出 200 °C 以上，由此可知以 Ag 包覆 Cu 奈米粒子確實能有效改善其氧化性質。經熱處理核殼粒子可發現 Ag 殼於 Cu 粒子融合過程中在 Cu 表面收縮形成不連續奈米微粒。

參考文獻

- (1) T. H. J. van Osch, J. Perelaer, A. W. M. de Laat and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, 20, (2008) 343.
- (2) Y. Wu, Y. Li, B.S. Ong, P. Liu, S. Gardner and B. Chiang, *Adv. Mater.*, 17, (2005) 2.
- (3) S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos¹, C. K. Luscombe, J. M.J. Fréchet and D. Poulidakos, *Nanotechnology*, 18, (2007) 345202.

- (4) K. J. Lee, B. H. Jun, T. H. Kim and J. Joun, *Nanotechnology*, 17, (2006) 2424.
- (5) H. Dong, K.S. Moon and C.P. Wong, *J. Electro. Mater.* 34, (2005) 40.
- (6) J. T. Wu, S. L. C. Hsu, M. H. Tsai and W. S. Hwang, *J. Phys. Chem. C*, 114, (2010) 4659.
- (7) M. Tsuji, S. Hikino, Y. Sano, and M. Horigome, *Chemistry Letters*, 38, 518 (2009).
- (8) J. Zhao, D. Zhang and J. Zhao, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 2339 (2011).
- (9) M. Grouchko, A. Kamyshny and S. Magdassi, *J. Mater. Chem.* 19, (2009) 3057.
- (10) T.H. Kao, J.M. Song, I.G. Chen, T.Y. Dong, W. S. Hwang and H.Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 95, (2009) 131905.
- (11) I. Lisiecki, F. Billoudet, and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996) 4160.
- (12) C. Wu, B. P. Mosher and T. Zeng, *Journal of Nanoparticle Research*, 8, (2006) 956.
- (13) P. K. Khanna, P. More, J. Jawalkar, Y. Patil and N. K. Rao, *J. Nanopart. Res.*, 11, (2009) 793.
- (14) M. Tsuji, S. Hikino, R. Tanabe, M. Matsunaga and Y. Sano, *Cryst. Eng. Comm.*, 12, (2010) 3900.
- (15) C. T. Langlois, T. Oikawa, P. B. Guillemaud and C. Ricolleau, *J. Nanopart. Res.*, 10, (2008) 997.
- (16) M. Valamanesh, C. Langlois, D. Alloyeau, E. Lacaze and C. Ricolleau, *Ultramicroscopy*, 111, (2011) 149.
- (17) B. S. Jeong, K. Woo, D. Kim, S. Lim, J. S. Kim, H. Shin, Y. Xia, and J. Moon, *Adv. Funct. Mater.*, 18, (2008) 679.
- (18) J. Chastain (Ed.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., (1992).