

以氧化鋁薄膜保護純銅之研究

*張明倫 林新智 陳敏璋
台灣大學材料科學與工程研究所

本實驗主要是以原子層沈積(atomic layer deposition, ALD)技術在純銅表面成長奈米厚度的氧化鋁薄膜，除了分析薄膜成長特性及其基本性質外，並探討該薄膜對純銅之氧化及腐蝕行為的影響。實驗結果顯示，ALD技術不但可精確地控制薄膜厚度外，所成長的薄膜也可均勻地覆蓋在純銅表面；此外，該奈米薄膜具有非結晶性之組織，其化學組成與化學計量的氧化鋁相近。該氧化鋁薄膜可提供純銅優良的保護，除提昇純銅在200°C、大氣環境中的抗氧化性，同時在室溫、1M的硝酸溶液中的耐腐蝕能力亦被明顯改善。

關鍵字：氧化鋁薄膜、原子層沈積、抗氧化性、耐腐蝕性

1.前言

銅與其合金材料之使用最早可追溯到西元前4000千多年前。在進入工業時代後，因為銅是極佳的導熱、導電(皆僅次於銀)材料，並具有適當的強度與良好的加工、成型性可製作出各種形狀的構件，因此廣泛地運用在供水、電設施、食品、造紙等等產業。現今半導體工業中，銅所扮演的角色也隨著製程技術的進步愈發重要，在高階IC中的金屬化內連線(metallization interconnection)也已經從鋁轉換成銅【1】；而在金價高漲之際，IC封裝時採用純銅打線【2】的比例也正不斷地攀高。此外，純銅膜仁(mold)也可使用在roll-to-roll熱壓印(hot embossing)製程【3】，藉此來生產高精密度的光學元件，故銅在平面顯示(flat panel display, FPD)等相關光學產業的應用也正快速發展中。

純銅雖然擁有上述眾多優點，但其並非呈現出完全的化學惰性。例如，純銅可以抵抗非氧化性酸(non-oxidizing acids)的腐蝕，但在濃硫酸或硝酸中卻有極高的腐蝕速率【4】，此外，純銅易於氧化，在表面生成的氧化層無保護性，即使在非高溫(如<250°C)環境中下，銅會持續地氧化進而造成其表面形貌的改變【5】，故純銅需要被保護以延長使用壽命。在金屬表面覆蓋一層陶瓷層是工業界常用的保護金屬底材的方式之一，而氧化鋁是廣泛被研究的對象。文獻的數據指出

金屬底材的抗腐蝕性會因其表面的氧化鋁層而大幅提昇【6.7】，而金屬表面的氧化鋁層也能降低其的高溫氧化速率【8】。然而上述氧化鋁層的厚度都在微米(μm)以上，原因是所使用的製程技術，如蒸鍍(evaporation)、化學氣相沈積(CVD)、sol-gel等所製做出的氧化鋁層其厚度不均勻，內部也含有許多缺陷，環境中水氣或腐蝕性溶液可藉由這些缺陷接觸到底材，太薄的氧化鋁層會喪失其原有的保護作用。因此，當需要製作奈米(nm)厚度的保護層時，這些製程技術製均不適用。

近年來興起的原子層沈積(ALD)技術則成為滿足該需求的最佳候選技術，因該技術所成長出的薄膜不僅緻密、厚度均勻，且無缺陷【9】。文獻中的數據也顯示該技術用以製做奈米厚度保護層的可行性，P.C. Wang等人【10】的研究顯示，在鎂-鋁合金表面以ALD製做65nm氧化鋁薄膜可明顯改善該合金在3.5 wt%鹽水中的抗腐蝕性。E. Langereis等人【11】在聚合物(PEN)表面上以ALD成長氧化鋁薄膜後，其水氣穿透率(water vapor transmission rate, WVTR)的數據顯示，當氧化鋁厚度>20nm時就足以阻擋濕氣的滲透，這表示該薄膜可具有防止底材氧化的能力。

從文獻中可知ALD技術可在銅表面成長氧化鋁薄膜【12】，但相關的薄膜成長特性及其基本性質皆無探討，因此本實驗針對在純銅材料表面，以ALD技術成長氧化鋁薄

膜，並有系統地分析薄膜的化學組成、顯微組織及薄膜成長速率，並藉由氧化實驗與電化學實驗以了解該薄膜的保護能力。

2. 實驗方法

本實驗所使用之純銅材料具多結晶性組織，不同的試片經過不同的表面處理如表一所示，目的在檢視 ALD 技術的成膜能力。ALD 製程使用 Al (CH₃) (trimethylaluminum, TMA) and H₂O (water vapor) 為前驅物依序通入反應室，攜帶氣體為氮氣，成長溫度設定在 200°C。氧化鋁薄膜的厚度由循環(cycle)數來控制，一個循環是 H₂O → N₂ → TMA → N₂。穿透式電子顯微鏡(TEM)用來觀察薄膜的銅材表面的覆蓋性及薄膜厚度量測。其他的分析所使用的試片表面皆先研磨、拋光後再經過 ALD 製程，是為避免試片表面狀態干擾分析結果。低略角 x-ray 繞射(GIXD)用來分析銅材表面物質的結晶性及氧化物的判定。薄膜的化學組成以 AES 來判定，表面的粗糙度則使用原子力顯微鏡(AFM)來分析。

表一 本實驗所用的各種銅材。

底材	PCB 用之銅箔	IC 封裝用之銅線	純銅板
表面處理	未處理 (表面有明顯氧化)	未處理 (剛拆封)	研磨+拋光+超音波震盪清洗
用途	厚度量測	厚度量測	厚度量測及其他實驗與分析

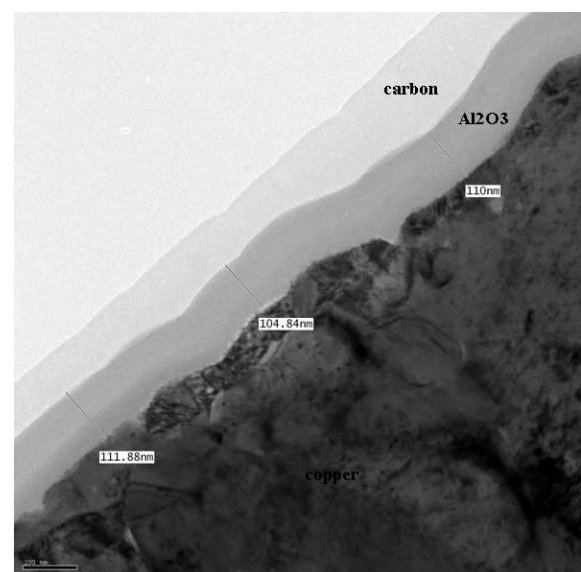
氧化實驗的試片選擇表面有 100nm 氧化鋁的純銅，並以未鍍膜的純銅為對照組，兩者一起在 200°C、大氣環境中進行最長 7 天的氧化，並以表面粗糙度的變化及氧化物的多寡來判定抗氧化能力。電化學實驗則同樣選擇表面有不同厚度氧化鋁的純銅，並以裸銅為對照組，以動電位極化(potentiodynamic polarization)法量測其腐蝕電位與腐蝕電流密

度。本研究採用的極化試驗以白金為對電極，試片為工作電極，參考電極則為飽和甘汞電極，化學溶液為 1M 硝酸。極化實驗時電位掃描從 -1 伏到 +1 伏，掃描速率為 10 mV/s。

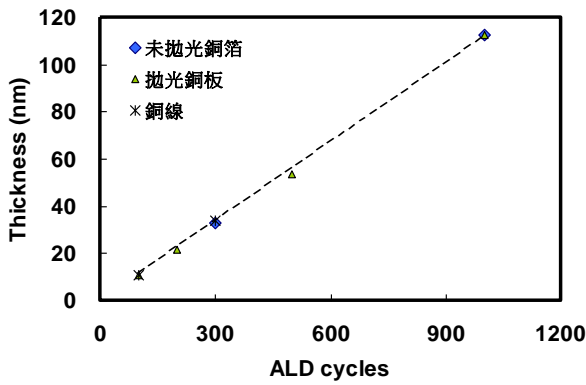
3. 結果與討論

3.1 薄膜覆蓋均勻性及成長速率

圖一為薄膜斷面 TEM 的明視野影像，試片底材為 PCB 用的銅箔。從此圖可看出該底材的表面並不平整，然 ALD 所成長的薄膜完全順著該起伏沉積，同時各位置的膜厚也無明顯差異，這表示此製程技術具有優秀的覆蓋能力。圖二為薄膜厚度與 ALD 循環數的趨勢圖，圖中的數據落於相同的趨勢線上，顯示薄膜的厚度可藉調整 ALD 循環數來做精確地控制。從線性迴歸法獲得薄膜的成長速率約為 1.1Å / cycle，這個結果與文獻中【13】以相同的前驅物在矽晶片上成長氧化鋁薄膜的速率十分相近，顯然製程中在純銅表面上的化學反應機制與在矽表面相同。另一個值得注意的是，各種底材的膜厚數據點皆落在相同的趨勢線上，這表示不同的表面狀態不會影響製程中的化學反應，換言之，此 ALD 條件可適用於多種的表面狀態。



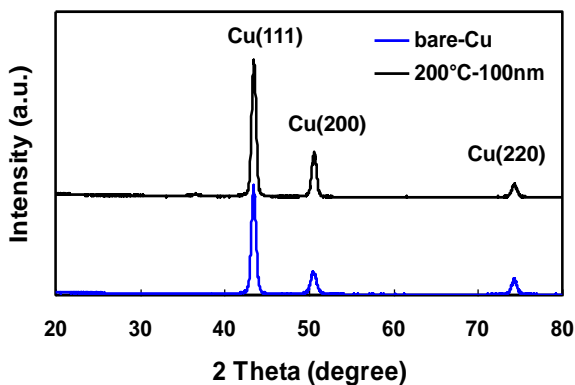
圖一 薄膜斷面TEM的明視野影像。



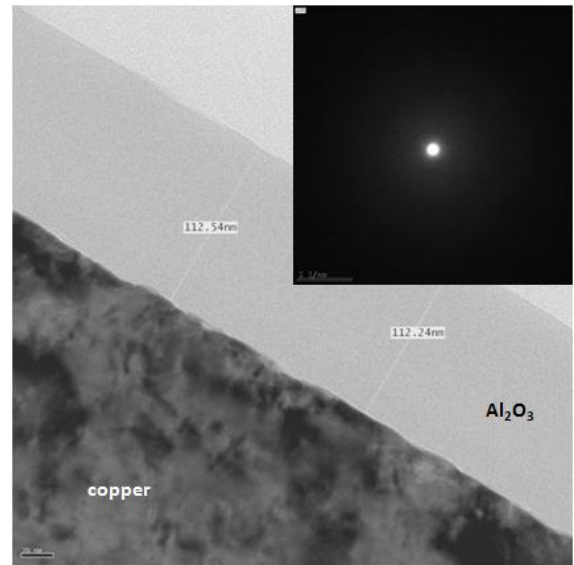
圖二 ALD循環數與薄膜厚度的趨勢圖。

3.2 薄膜之顯微組織及化學成份組成

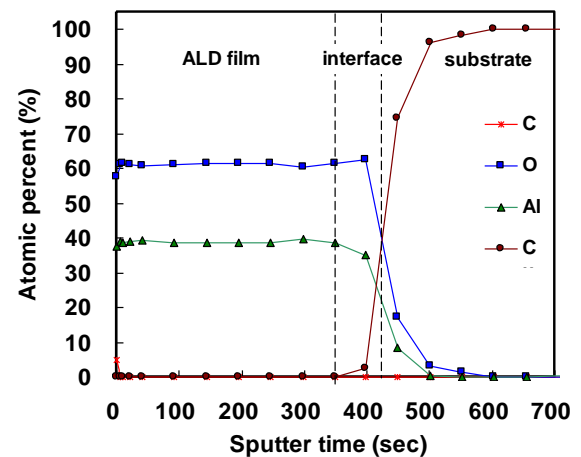
文獻【14】指出以 TMA 及 H₂O 為前驅物所成長的氧化鋁具有非結晶性的組織。圖三為表面有 ALD 薄膜之試片的 GIXD 分析，同時以未長膜的試片為對照組。經過比對，圖中所有的繞射峰皆屬於純銅(即底材)，未有任何的繞射峰來自於薄膜。此外，TEM 的選區繞射(selected area diffraction)結果中也未出現繞射點或繞射環，如圖四所示。由上述兩個分析結果證明該 ALD 薄膜的組織應為非結晶性。圖五為 AES 縱深分析的結果，數據顯示薄膜由鋁(Al)、氧(O)組成，兩者的原子數比(Al:O ratio)與氧化鋁(Al₂O₃)的化學計量比 1:1.5 十分接近，故可判定為氧化鋁。在薄膜區內的成分相當均勻，且未偵測到銅的訊號，暗示此薄膜具有阻止銅原子擴散的能力。此外，微量的碳(carbon)出現在薄膜表面，這應是試片暴露於大氣後的污染，文獻【15】中也曾提及此現象。



圖三 GIXD分析結果。



圖四 薄膜斷面TEM的明視野影像(插圖為選區繞射)。

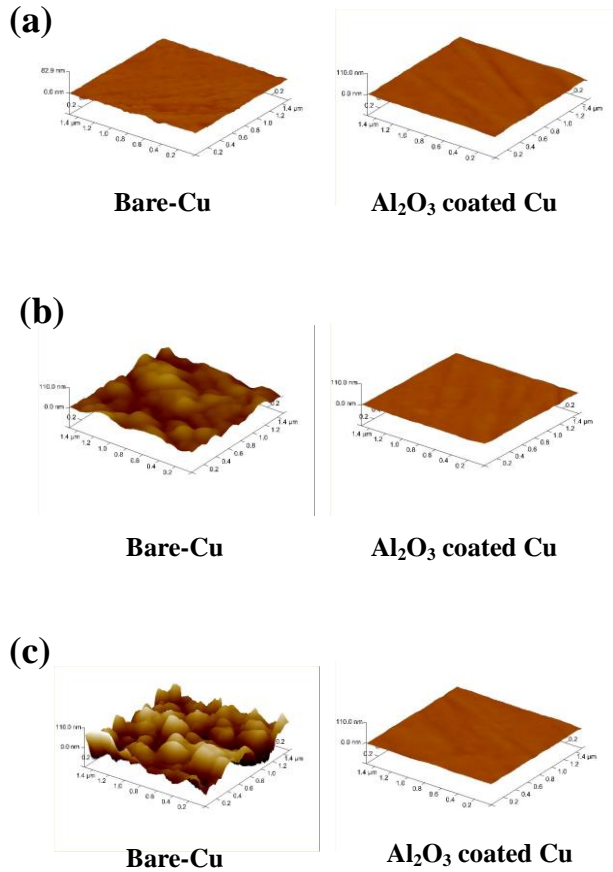


圖五 薄膜AES縱深分析結果。

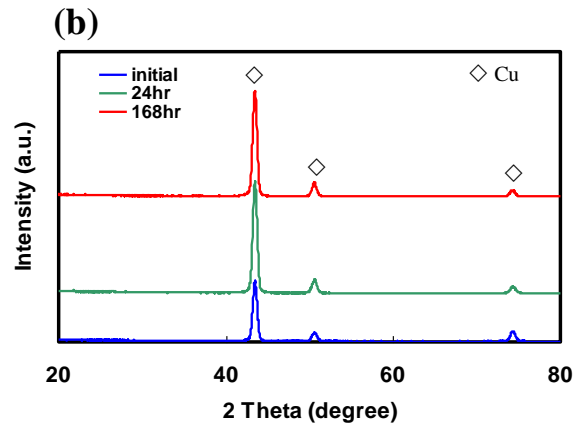
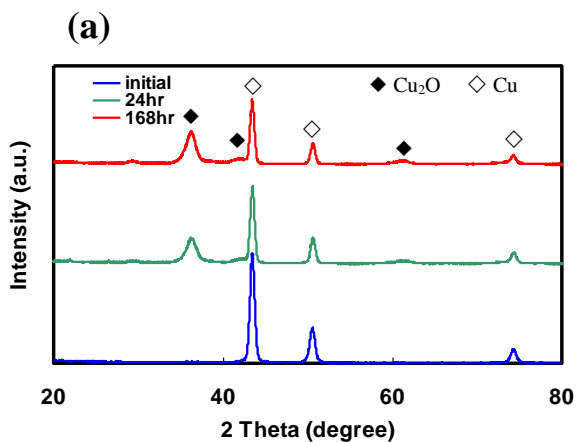
3.3 薄膜的抗氧化能力

圖六、七分別是不同的氧化時間試片表面的 AFM 及 GIXD 分析結果。表面無氧化鋁覆蓋的試片在氧化 24 小時後，表面的粗糙度已變大，GIXD 的分析則表明氧化亞銅(Cu₂O)出現在試片表面。隨著氧化時間的增加，粗糙度持續上升，而氧化物的繞射峰相對強度也越來越高，由此可知試片表面的氧化程度越來越大。相反地，表面有 100nm 氧化鋁薄膜的試片則呈現完全不一樣的行為，即使經

過 168 小時的氧化後，該組試片的表面粗糙度幾乎無任何變化，GIXD 的分析也未偵測到氧化物的出現。綜合上述結果可說明，該氧化鋁薄膜可保護純銅避免氧化。



圖六 氧化實驗後表面 AFM 分析結果 (a) 氧化前 (b) 氧化 24 小時 (c) 氧化 168 小時。



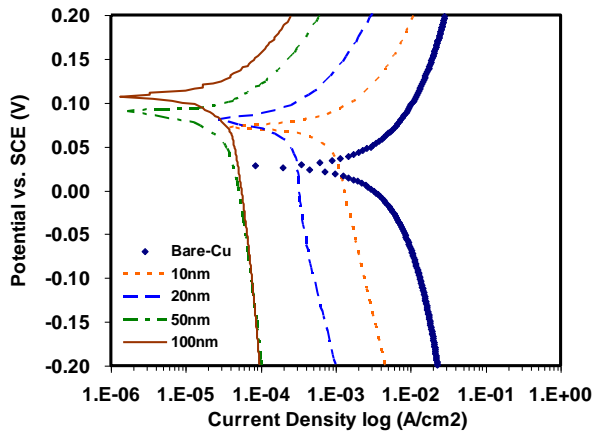
圖七 氧化實驗後 GIXD 結果(a)裸銅(b)有氧化鋁覆蓋的試片。

3.4 薄膜的抗腐蝕能力

動電位極化實驗的結果如圖八所示。從該圖中可看出氧化鋁薄膜的存在明顯改變純銅在硝酸中的腐蝕行為，不僅腐蝕電位因此往惰性方向偏移，腐蝕電流密度也下降，顯示純銅已受到保護，而越厚的氧化鋁薄膜提供的保護越顯著，當薄膜厚度增加到 50nm 後，腐蝕電位提高約 0.07V，腐蝕電流密度則下降超過 2 個數位級，這說明腐蝕的電化學反應被明顯地壓抑。

4. 結論

1. 使用 TMA 及 H₂O 為前驅物，以 ALD 技術在 200°C 可順利在純銅表面成長奈米級厚度的氧化鋁薄膜，該薄膜不但可均勻覆蓋銅底材表面，厚度也可藉由調整製程循環數來精確地控制，薄膜成長速率約為 1.1 Å / cycle。
2. ALD 氧化鋁薄膜具有非結晶性的組織，化學成份分佈均勻且 Al:O ratio 與氧化鋁的化學計量比 1:1.5 十分接近。同時，在 200°C 的環境下，此薄膜有做為銅原子擴散障礙層的潛力。
3. 100nm 厚的 ALD 氧化鋁薄膜可明顯提高純銅抗氧化的能力。
4. 在 1M 的硝酸中，50nm 厚的 ALD 氧化鋁薄膜可充分保護純銅不受腐蝕。



圖八 動電位極化實驗結果。

致謝

感謝國科會之經費支助
(NSC100-2221-E-002-101-MY3)。

參考文獻：

1. Chang-You Chen, Edward Yi Chang, Li Chang and Szu-Hung Chen, IEEE Trans. Electron. Dev. Vol. 48 (2001) NO. 6
2. Hyoun-Joon Kim, Joo Yeon Lee, Kyung-Wook Paik, Kwang-Won Koh, Jinhee Won, Sihyun Cheo, Jin Lee, Jung-Tak Moon and Yong-Jin Park, IEEE Trans. Comp., Packag., Technol., Vol. 26 (2003) NO. 2
3. C.Y. Chang, S.Y. Yang and J.L. Sheh, Microsyst. Technol 12 (2006) 754
4. A. Zarrouk, I. Warad, B. Hammouti, A. Dafali, S.S. Al-Deyab and N. Benchat, Int. J. Electrochem. Sci. 5 (2010) 1516
5. Mari Honkamem, Minnamari Vippola and Toivo Lepostö, J. Mater. Sci. 42 (2007) 4684
6. R. Emmerich, B. Enders, H. Martin, F. Stippich, G.K. Wolf, P.E. Andersen, J. Kudelha, P. Lukae, H. Hasuyama and Y. Shima, Surf. Coat. Technol. 89 (1997) 47

7. J.D. Beguin, D. Samelor, C. Vahlas, A. Gleizes, J.A. Petit and B. Sheldon, Mater. Sci. For. Vols. 595-598 (2008) 719
8. M. Zhu, M. Li, Y. Li and Y. Zhou, Mater. Sci. Eng. A415 (2006) 177
9. Steven M. George, Chem. Rev., 11C (2010) 111
10. P.C. Wang, Y.T. Shih, M.C. Lin, H.C. Lin, M.J. Chen, K.M. and Lin, Thin Solid Films 518 (2010) 7501
11. E. Langereis, M. Creatore, S.B.S. Heil, M.C.M. van de Sanden and W.M.M. Kessels, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 081915
12. M.D. Groner, J.W. Elam, F.H. Fabreguette and S.M. George, Thin Solid Films 413 (2002) 186
13. A.W. Ott, K.C. McCarley, J.W. Klaus, J.D. Way and S.M. George, Appl. Surf. Sci. 107 (1996) 128
14. M.D. Groner, F.H. Fabreguette, J.W. Elam and S.M. George, Chem. Mater. 16 (2004) 639
15. Belén Díaz, Emma Härkönen, Jolanta Swiatowska, Vincent Maurice, Antoine Seyeux, Philippe Marcus and Mikko Ritala, Corr. Sci. Vol. 53, Issue 6 (2011) 2168