



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201809\_32(3).0002

## 微電子純銅表面氧化層整合分析之研究 Electrochemical and optical analyses of the surface oxide layer on copper in microelectronics

黃薇禎<sup>\*1</sup>、宋振銘<sup>1</sup>

Wei-Chen Huang<sup>\*1</sup>, and Jenn-Ming Song<sup>1</sup>

### 中文摘要

銅為優異良導體，廣泛應用於各種微電子導電層與線路，但由於銅易氧化，往往造成電阻增加甚至元件失效。以 IC 模組導線架為例，銅表面氧化層之形成與環氧模壓樹脂間常發生之脫層問題息息相關，包括氧化銅種類與厚度、比例等等均為影響要因。為提昇氧化層厚度與相種類之效率並維持精準度，本研究結合光譜分析(傅利葉轉換紅外線光譜儀(Fourier transform infrared spectroscopy))與電化學還原方法(Coulometric reduction method)提出整合方案。本研究選擇冷軋純銅片與電鍍銅，模擬 die attachment、wire bonding 以及高溫劣化等特定溫度進行恆溫處理，獲得不同氧化程度之銅表面予以分析。實驗結果顯示，FTIR 光譜可迅速判別氧化層表面相種類，此外，根據還原電位及其變化，可推估縱深方向之氧化銅相種類與厚度。

**關鍵詞：**電化學還原、陰極還原、銅氧化層。

### Abstract

Due to its excellent electrical conductance, copper is usually used as interconnect and metallization materials. However, surface copper oxide layer readily forms during fabrication or assembly processes. Electrical resistance will thus increase and even causes device failure problems. For instance, formation of copper oxides plays an important role in the delamination between epoxy molding compounds (EMC) and lead frames. The type and thickness of surface oxide layer, as well as the ratio of CuO/Cu<sub>2</sub>O are all affecting factors. How to efficiently and precisely identify the oxide phases and measure the oxide thickness is very crucial. In this study, the analysis of oxidized layer of electroplated copper and cold rolled copper by means of electrochemical and optical methods

收到日期：107 年 11 月 29 日

修訂日期：108 年 04 月 22 日

接受日期：109 年 03 月 17 日

<sup>1</sup> 國立中興大學材料科學與工程學系

<sup>1</sup> Department of Materials Science and Engineering, National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan

\*聯絡作者：weichen6699@gmail.com

are developed. Isothermal heating simulating fabrication processes, such as molding and curing, is carried out to obtain different oxidation conditions. Coulometric reduction method and FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) are adopted to analyze the surface oxide layer. According to the absorption peaks of FTIR curves, the oxidized surface can be easily identified. In combination with the reduction potential and reduction time obtained from the coulometric reduction test, the variation of oxide phases along the through-thickness direction can also be revealed.

**Keywords:** Coulometric Reduction Method, Cathodic Reduction Method, Cathodic Stripping, Surface Oxide Layer, Cuprous, Cupric.

## 1. 前言

銅具有低電阻率、低功率損失、易沉積形成圖案(pattern)等特性，因此常於矽晶片上以電鍍或濺鍍銅薄膜形式做為金屬層(metallization layer)，除了為 IC 導線材料之外，在微致動器(Microactuator)與微感測器(Microsensor)等微機電元件亦伴演重要角色。然而在各種元件製作與封裝製程中，高溫以及與大氣的接觸容易導致銅表面出現氧化<sup>[1]</sup>，造成電阻增加、甚至元件失效的問題<sup>[2]</sup>。針對銅表面氧化層分析，最常使用的方法為 X 射線光電子能譜儀 (XPS)、穿透式電子顯微鏡 (TEM)、以及低銳角 X 光繞射儀 (GIXRD) 等，然而這些分析方法往往有試片製作麻煩、分析耗時、儀器價格過高或者分析區域過小不具代表性等問題。亦有以電化學還原測量氧化層厚度的方法，雖然便利且時間短<sup>[3]</sup>，但其實驗結果仍存在不確定性，對於銅表面氧化層相種類的判別定義模糊，容易造成誤判，仍有諸多需考量之因素，例如極化問題、鈍化層、電解質的成分與濃度、電流效率、試片的熱歷史、界面阻抗、晶體方位等<sup>[4]</sup>。本研究結合光譜(傅利葉轉換紅外線光譜儀)與電化學還原方法，選用壓延純銅片與電鍍銅，系統性模擬 die attachment、wire bonding 以及高溫劣化實驗等特定溫度下進行恆溫處理，獲得不同氧化程度之銅表面並進行分析，同時利用 XPS 表面與縱深分析進行確認，提出銅表面氧化層相種類與厚度之高效率整合分析方案。

## 2. 實驗方法

本研究使用試片包括電鍍純銅之矽基板 (Electroplated Cu, E.P. Cu) 以及經過 #4000 SiC 砂紙研磨後之壓延純銅片 (Cold-rolled Cu, C.R. Cu)，試片尺寸皆為 15×10×1mm。試片分別浸泡在丙酮與酒精中經過超音波震盪去除油污，並用 25%檸檬酸去除氧化物，以及去離子水清洗，之後用氮氣噴乾後存放於真空容器中。表 1 列出本研究氧化熱處理條件。於大氣下，使用快速熱退火爐 (Rapid Thermal Annealing, RTA) 進行各參數熱處理，模擬實際電子元件構裝製程設定不同加熱溫度與時間，分別為 Oxidation 1 到 3，此外亦進行 320°C 高溫劣化測試 (Oxidation 4)。

本研究銅表面氧化物之相鑑定與沿縱深方向之氧化物種類與其厚度分別開發以 FTIR 以及陰極還原法(圖 1)進行量測，另以 X 射線光電子能譜儀 (XPS) 進行比對。為求迅速獲得氧化層資訊，本研究引入陰極還原法 (Coulometric Reduction Method)，將試片夾於工作電極並浸泡 1 cm<sup>2</sup> 在 0.1M NaOH(aq) 中以電化學方法量測氧化物特性，利用恆電位/電流儀 (Potentiostat/Galvanostat) 固定電流還原氧化物並測量電位隨時間的變化，電位持平時表示還原完成，將氧化層厚度藉由陰極還原法並利用下列法拉第定律公式算出<sup>[3]</sup>。

$$\delta = \frac{it}{2F} V \quad (1)$$

其中  $i$  為電流密度  $5 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-3}$ 、 $2 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>， $t$  為還原時間(sec)、 $V$  為氧化物之莫

耳體積(  $\text{CuO}$ :  $12.4\text{cm}^3/\text{mole}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ : $23.9\text{cm}^3/\text{mole}$ )、  
 $F$  為法拉第常數。將實驗所得之數據進行綜合性的探討及比較，整合成果後提出此導線架表面氧化層分析法之可行性。

表 1 本研究銅試料氧化熱處理 (升溫速率  $5\text{oC}/\text{min}$ )。  
 Table1 Oxidation conditions (heating rate  $5\text{oC}/\text{min}$ ).

Condition	Step1.	Step2.	Process simulated
Oxidation 1.	150°C, 45min	190°C, 10min	Die attachment + wire bond
Oxidation 2.	200°C, 20min	--	Molding
Oxidation 3.	250°C, 30min	--	Multi-reflowing
Oxidation 4.	320°C, 20min	--	Accelerated high temp. aging

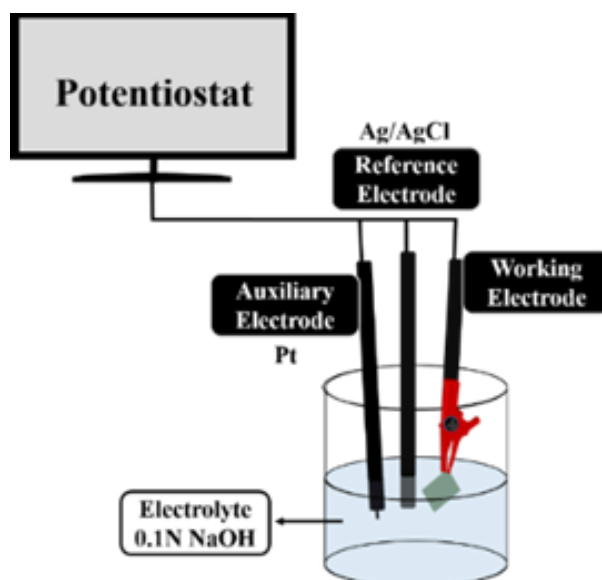


圖 1 陰極還原法裝置示意圖。  
 Figure 1 Coulometric reduction device.

### 3. 結果與討論

#### 3.1 FTIR 與陰極還原結果

圖 2(a)(b)分別為電鍍銅與冷壓銅極表面 FTIR 分析光譜，可辨試  $650\text{ cm}^{-1}$  為氧化亞銅， $600\text{ cm}^{-1}$  為氧化銅，兩者在 Oxidation 4 條件下均出現兩種氧化物並存的現象。圖 2(c)(d)分別為經不同熱處理條件氧化試片，從一開始的高電位開始還原，降至  $-1.2\text{V}$  以下持平，表示還原完成。根據還原電位與其變化予以判斷氧化物種類，推論還原電位低於  $-0.8\text{V}$  者為  $\text{Cu}_2\text{O}$  高於  $-0.8\text{V}$  者為  $\text{CuO}$ 。

以軋延銅為例，圖 2(b) C.R. Cu + Oxidation 4. FTIR 極表面訊號為  $650\text{ cm}^{-1}$  與  $600\text{ cm}^{-1}$  訊號並存，表示氧化層表層為  $\text{CuO}$  與  $\text{Cu}_2\text{O}$  之混合層，其平均氧原子濃度應介於  $33.33\% \sim 50\%$  之間。將圖 2(d)中 C.R. Cu + Oxidation 4. 還原電位曲線進行一階微分變化示於圖 3(a)，可以兩次微分曲線歸零判斷第 I 區為  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$  混合層 而第 II 區則為  $\text{Cu}_2\text{O}$  層。如第混合層(I)以  $V_{\text{CuO,Cu}_2\text{O}}$  平均莫耳體積(約  $18.15\text{ cm}^3/\text{mole}$ )  $\text{Cu}_2\text{O}$  單相層(II)代入公式(1)進行計算，得到各氧化層厚度結果列於表 2。在 Oxidation 4.

條件下。依此法定義電鍍銅 Oxidation 4(圖 2(a)FTIR、圖 2(c)還原電位與圖 3(b)電位微分) CuO-Cu<sub>2</sub>O 混合層與 Cu<sub>2</sub>O 單相層，並將兩試片總

氧化層厚度估算值列於表 2，可得知在相同氧化條件下軋延銅氧化層厚度較厚。

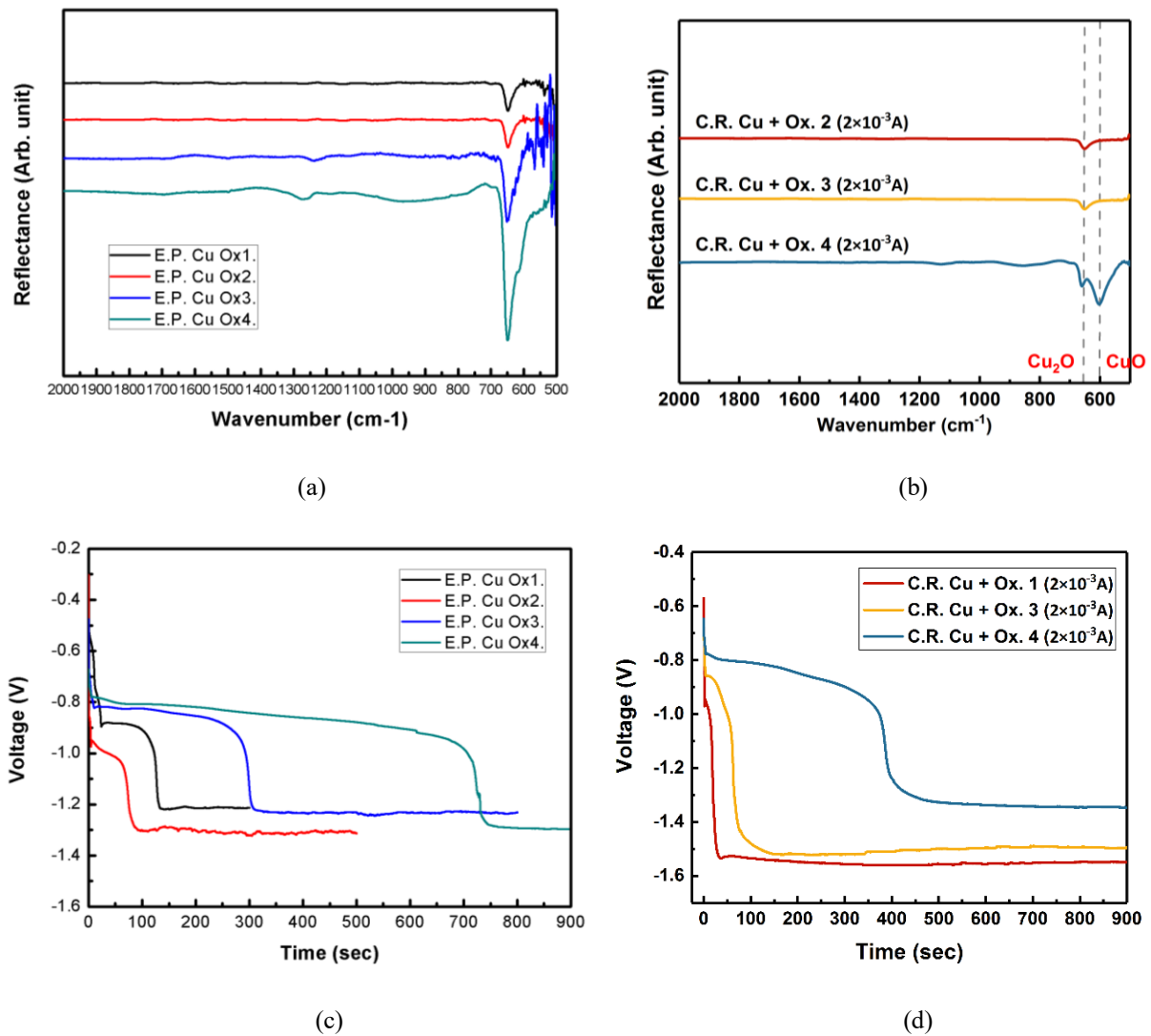


圖 2 不同氧化條件下表面生成物分析結果。試片表面 FTIR 分析光譜：(a)電鍍銅、(b) 冷軋銅；陰極還原曲線：(c)電鍍銅；(d)冷軋銅

Figure 2 Analytical results of surface oxide layers with different oxidation conditions. FTIR: (a) E.P. Cu, and (b) C.R. Cu; coulometric reduction curve: (c) E.P. Cu, and (d) C.R. Cu (E.P. denotes electroplated /C.R. denotes cold rolled).

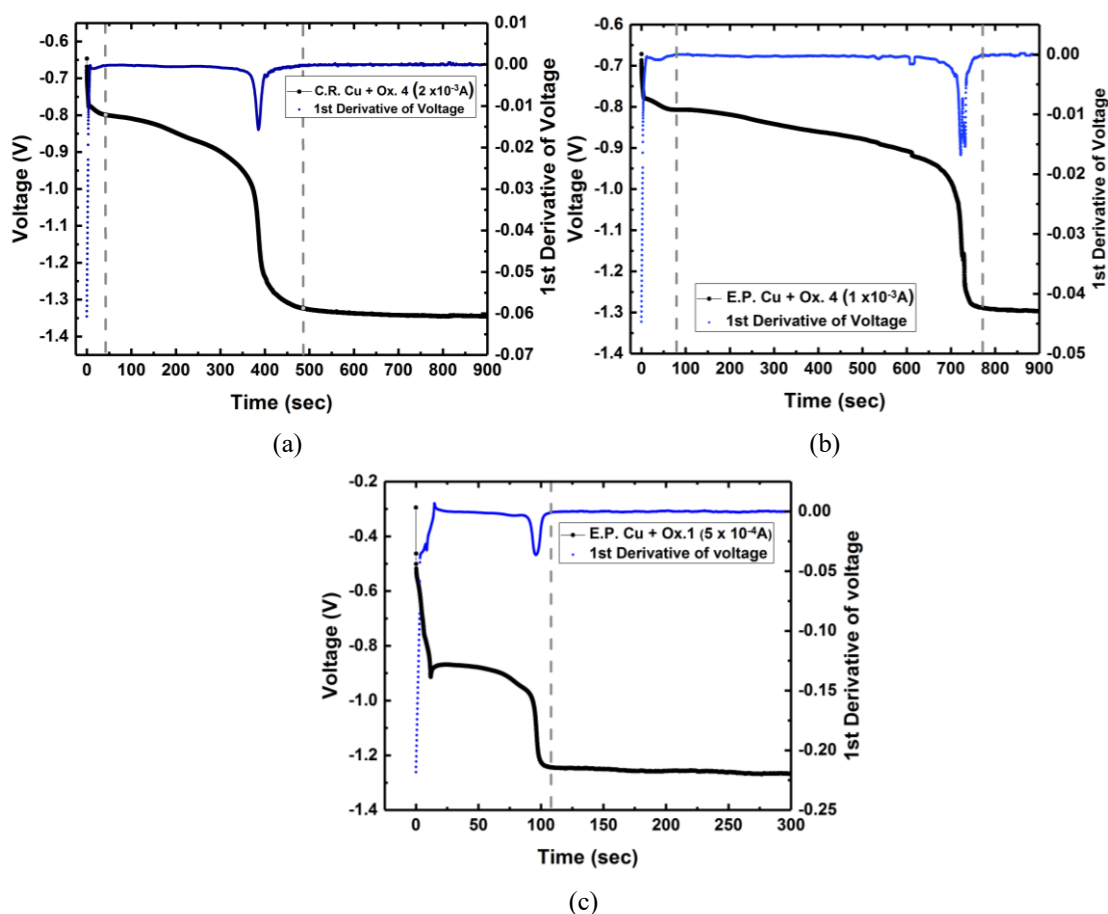


圖 3 陰極還原曲線 (a) C.R. Cu + Oxidation 4., (b) E.P. Cu + Oxidation 4. (c) E.P. Cu + Oxidation 1.  
 Figure 3 Coulometric reduction curve and 1<sup>st</sup> derivative of voltage (a) C.R. Cu + Oxidation 4., (b) E.P. Cu + Oxidation 4. (c) C.R. Cu + Oxidation 1.

表 2 陰極還原法估算以及 XPS 縱深量測之氧化層總厚度。  
 Table2 The total oxide layer thickness estimated by reduction method and obtained from XPS depth profile.

試片	陰極還原厚度(nm)	XPS 厚度(nm)	誤差%
E.P. Cu + Oxidation 1.	50.177	49.64	1.08
E.P. Cu + Oxidation 4.	807.40	794.3	1.65
C.R. Cu + Oxidation 4.	1149.578	1151.92	0.20

### 3.2 X 射線光電子能譜儀分析結果

Cu<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> XPS 能譜圖顯示，圖 4(a) E.P. Cu + Oxidation 1. 表層第一條能譜之最高峰值在 931.8eV，沒有明顯衛星峰(satellite)於 943.2eV，而是在 945eV 有微弱的衛星峰，表示氧化層為 Cu<sub>2</sub>O。

圖 4(b)與圖 4(c)所示 E.P. Cu + Oxidation 4.與 C.R. Cu + Oxidation 4. 表層第一條能譜有明顯衛星峰(satellite)於 943.2eV，表示氧化層含有 CuO，而將數據分峰後顯示，氧化層表層同時存在 CuO 與 Cu<sub>2</sub>O。

XPS 縱深分析結果顯示，圖 5(a) E.P. Cu + Oxi.1. 的表層無 CuO 形成，表層氧原子濃度為 40.45%，約在深度 49.64nm 處氧原子訊號接近零，與先前陰極還原估算結果 50.177nm 相差 1.08%(表 2)；圖 5(b)CuO 分布厚度約為由表層向下 197.85nm，此層由 CuO 與 Cu<sub>2</sub>O 組成，197.85nm 處氧原子濃度為 33.337%，大於 197.85nm 為 Cu<sub>2</sub>O 層，在深度 794.3nm 處氧原子訊號接近零，與陰極還原估算結果 807.40 nm 相差 1.65%；圖 5(c)顯示 CuO 分布厚度約為由表層向下 13.55 nm，此層

由 CuO 與 Cu<sub>2</sub>O 組成，13.552nm 處氧原子濃度為 32.93%，大於 13.552nm 為 Cu<sub>2</sub>O 層，約在深度 1151.92nm 處氧原子訊號接近零，與陰極還原估算結果 1149.578nm 相差 0.20%。銅片的 CuO 與 Cu<sub>2</sub>O 層有較明顯的分界，而電鍍銅無明顯分界，氧濃度變化較具連續性。陰極還原的厚度計算結果與 XPS 結果相近，誤差均小於 2%，且 FTIR 測得之極表面氧化物相種類與 XPS 結果相同。

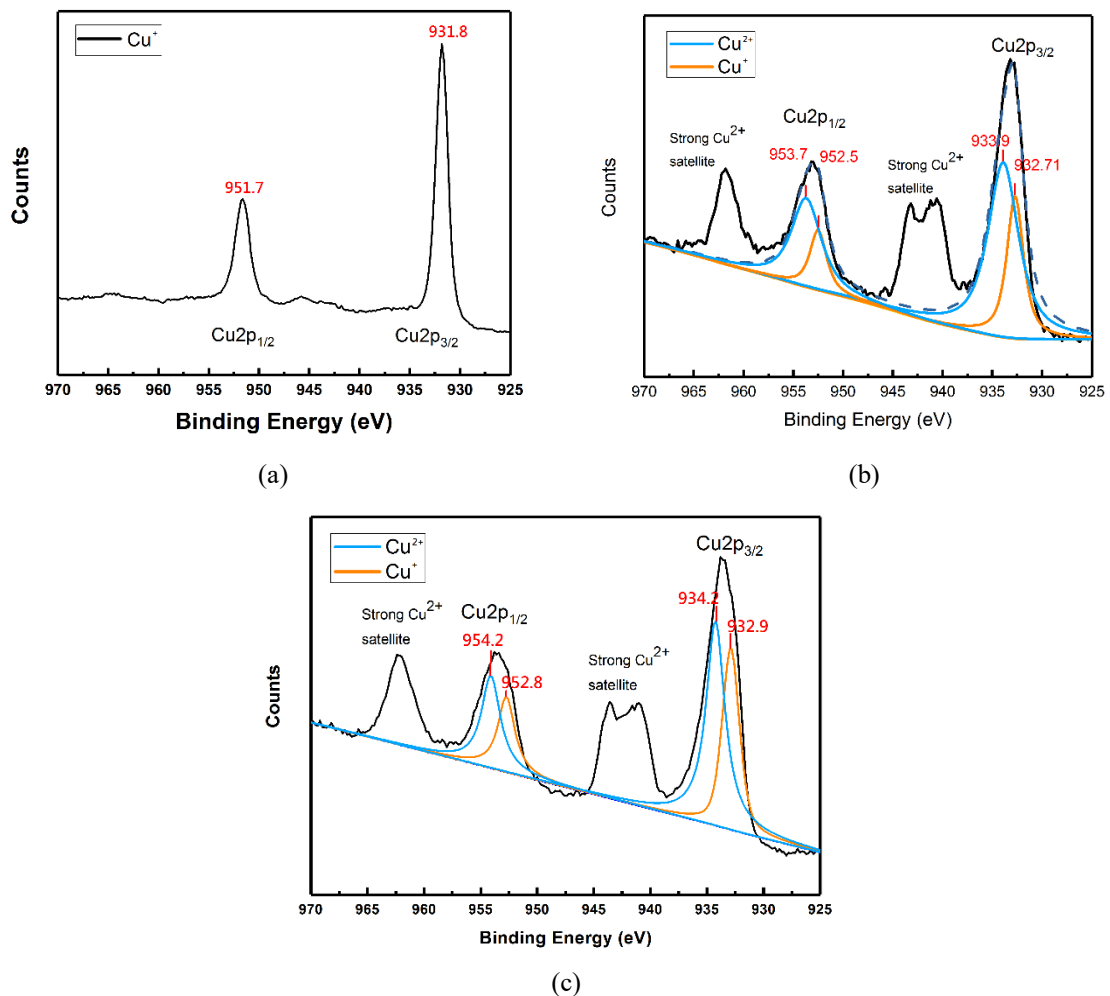


圖 4 Cu<sub>2</sub>p<sub>3</sub> XPS 能譜圖 (a) E.P. Cu + Oxidation 1. (b) E.P. Cu + Oxidation 4. (c) C.R. Cu+ Oxidation 4.  
Figure 4 Cu<sub>2</sub>p<sub>3</sub> XPS spectra (a) E.P. Cu + Oxidation 1. (b) E.P. Cu + Oxidation 4. (c) C.R. Cu+ Oxidation 4.

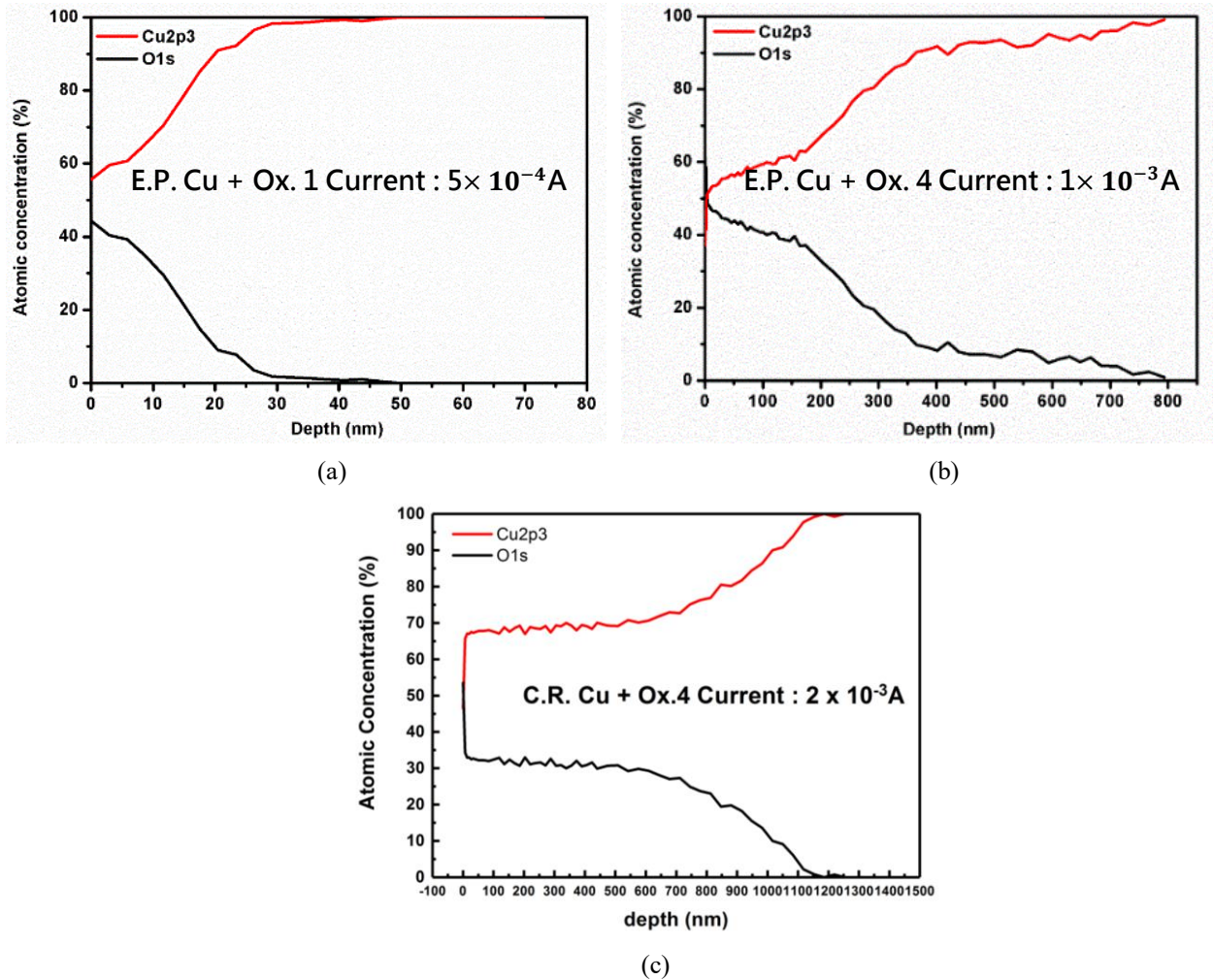


圖 5 XPS 縱深分析 Cu 與 O 之原子濃度縱深分布圖 (a) E.P. Cu + Oxidation 1. (b) E.P. Cu + Oxidation 4. (c) C.R. Cu + Oxidation 4.  
 Figure 5 Depth Profile of copper and oxygen atomic concentration (a) E.P. Cu + Oxidation 1. (b) E.P. Cu + Oxidation 4. (c) C.R. Cu + Oxidation 4.

#### 4. 結論

本研究首創結合光譜(傅利葉轉換紅外線光譜儀)與電化學還原方法(coulometric reduction method)，使用冷軋與電鍍之純銅試料，結合一連串氧化條件系列探討，提出銅表面氧化層相種類與厚度之高效率整合分析方案，運用 FTIR 判定極表面氧化物種類，並以電化學還原法快速測定沿縱深方向氧化物種類並估算厚度，與 XPS 結果具一致性。結果顯示 250°C 及以下之溫度，銅表面氧化層為 Cu<sub>2</sub>O，經 320°C 20 分鐘恆溫加熱後，冷軋與電鍍純銅表面始出現 CuO/Cu<sub>2</sub>O 氧化層且

冷軋者較厚。本整合分析方案在微電子/微機電之銅導線氧化行為之判斷與分析能力上跨出一大步，應用層面甚廣。

#### 參考文獻

- [1] "MEMS post-packaging by localized heating and bonding.", Lin, L., IEEE Transactions on advanced packaging, 23(4)(2000), pp.608-616.
- [2] "Crystallization and electrical resistivity of Cu<sub>2</sub>O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO<sub>2</sub>/Si substrates.", Valladares,

L. De Los Santos, et al., Thin Solid Films, 520(20)(2012), pp.6368-6374.

[3] "Copper oxide films.", Miley, H. A., Journal of the American Chemical Society, 59(12)(1937), pp. 2626-2629.

[4] "Vapor-phase crystallization route to oxidized Cu foils in air as anode materials for lithium-ion batteries.", K. F. Chen, S. Y. Song, and D. F. Xue, CrystEngComm, 15.1(2013), pp.144-151.