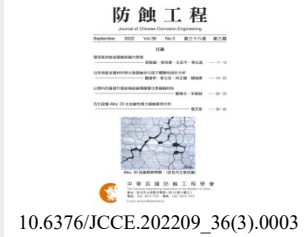




防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



以漿料改質提升雷射燒結銅薄膜電化學腐蝕特性 Enhancement of Electrochemical Corrosion Properties of Laser Sintered Copper Conductive Films by Means of Paste Modification

鄭晴文¹、宋振銘*¹

Cing-Wun Jheng¹, Jenn-Ming Song*¹

中文摘要

本研究進行以雷射光源將氧化亞銅奈米顆粒還原燒結成高導電銅薄膜之技術開發，透過添加不同分子量聚乙炔吡咯烷酮(PVP)，將漿料組成最佳化，並研究各條件銅導電薄膜在 3.5 wt % NaCl 溶液中之電化學腐蝕行為。研究結果顯示，調整 PVP 分子量(10,000 至 1,300,000 g/mol) 與雷射功率、掃描速度及間距等雷射條件，銅薄膜體之平均電阻率可降至 3.3 $\mu\Omega\text{-cm}$ 。通過穿透式電子顯微鏡(TEM)、X 射線光電子能譜(XPS)以及 Zeta potential 分析發現，不同分子量 PVP 添加混和漿料會在氧化亞銅粒子表面形成不同厚度之非晶薄層，進而在氧化亞銅漿料顆粒的分散性上起到關鍵作用。分析各條件銅導電薄膜極化曲線得知，使用 PVP 分子量 360,000 g/mol 混和漿料形成之銅導電薄膜具最高的腐蝕電位與最低的腐蝕速率，並得到抗腐蝕能力與表面孔隙率呈反比的趨勢。

關鍵詞：雷射燒結、氧化亞銅奈米粒子、聚乙炔吡咯烷酮、電化學腐蝕。

Abstract

In this study, we developed a technique for the reduction sintering of copper oxide nanoparticles into highly conductive copper thin films using a laser light source. The composition of the paste was optimised by adding different molecular weights of polyvinylpyrrolidone (PVP), and the electrochemical corrosion behaviour of the copper conductive thin films in 3.5 wt % NaCl solution was investigated under various conditions. The results showed that the resistivity of copper thin films could be reduced to 3.3 $\mu\Omega\text{-cm}$ by adjusting the PVP molecular weight (10,000 to 1,300,000 g/mol), laser power, scanning speed and interval. TEM, XPS and Zeta potential

收到日期：111 年 04 月 25 日

修訂日期：111 年 07 月 04 日

接受日期：111 年 08 月 30 日

¹ 國立中興大學材料科學與工程學系

¹ Department of Materials Science and Engineering, National Chung Hsing University

*聯絡作者：samsong@nchu.edu.tw

analysis revealed that the addition of different molecular weights of PVP to the blended paste resulted in different thicknesses of amorphous layers on the surface of the cuprous oxide particles, which in turn played a key role in the dispersion of the cuprous oxide particles. Analysis of the polarisation curves of the copper conductive films for each condition showed that the highest corrosion potential and lowest corrosion rate were observed in the copper conductive films formed using PVP molecular weight 360,000 g/mol blends, and an inverse trend of corrosion resistance versus surface porosity was observed.

Keywords: Laser sintering; Cu₂O nanoparticle; PVP; Electrochemical corrosion.

1. 前言

因應目前市場產品持續走向 3D 積體化、微小化、高密度化及對可撓或可彎曲軟板電子的高度需求，印刷電子技術(Printed electronics)製造電子電路近幾年備受關注^[1]。由於印刷電子技術的飛速發展，使得印刷材料的關注度隨之高漲，在眾多印刷金屬材料應用中，銀的高成本和資源短缺阻礙了其在大規模印刷電子生產中的應用，而銅由於豐富的自然儲量(銅儲量比銀大 1,000 倍)、優異的導電和熱性能，尤其價格相對銀便宜，因此被認為是銀的最佳替代品^[2]。然而，銅存在易於氧化的問題，隨著粒子大小縮小至奈米尺度，高表面積和體積比的特性加劇了氧化的進行，因此應用上存在相當大的問題需要解決。

隨著金屬材料的大量使用，不得不注意腐蝕所產生的課題，因為腐蝕至少會導致三種負面效應，第一種是材料消耗造成的經濟損失，第二種是設備零件損壞造成的安全危害，第三種是水與能源浪費造成的環境衝擊，這些因素是推動防蝕研究的動力來源^[3]。而材料發生腐蝕往往伴隨多方面的因素影響，需要考量材料的化學成分、組織結構、表面狀態以及環境因素的組成、濃度、pH 值、壓力等，產生的腐蝕現象往往涉及化學、電化學等領域^[4]，且根據材料的製備方式不同也會造成極大的腐蝕上的差異。而在微電子技術當中，銅的應用更是其中一個關鍵材料，為了避免電子元件輕微腐蝕的現象，對電子設備所造成的災難性事故，特別針對銅存在非常容易受到

大氣腐蝕影響的問題背景下^[5-7]，作為探討銅在電子元件的腐蝕問題具有非常重要意義。

2. 實驗方法

2.1 氧化亞銅奈米粒子合成

將 2.5 公克氯化(Cupric Chloride, CuCl₂)加入 300 毫升去離子水(Die-ionized Water)中充分攪拌溶解成氯化銅水溶液，而後取 1.2 公克的氫氧化鈉(Sodium Hydroxide, NaOH)加入 30 毫升去離子水中置於攪拌器上使其完全溶解形成氫氧化鈉水溶液，接著將其快速滴入氯化銅水溶液中，再加 0.5 公克聚乙炔吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)作為封端劑，在加熱攪拌器上均勻混和後，以每秒一滴速率緩慢滴入 3 毫升聯胺(Hydrazine, N₂H₄)，滴入過程溶液顏色變化會由藍色逐漸轉變成土黃色，而後靜待其反應時間約兩分鐘，即完成氧化亞銅懸浮液。接著進行多餘有機溶劑清洗，將氧化亞銅懸浮液置於離心機中，以 10,000 轉速離心 10 分鐘，氧化亞銅顆粒會沉積於離心管底部，將上方清澈液體去除，再加入丙酮(Acetone)，再以轉速 10,000 離心 10 分鐘，重複上續步驟四至五次，確保有機溶劑與殘留物皆已完全去除，最後將裝有氧化亞銅顆粒和少量丙酮的樣品瓶進行真空乾燥，即得到氧化亞銅粉末，並置於真空器皿中保存以防再次氧化。

2.2 氧化亞銅漿料配置

本研究使用市售之不同分子量的聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)與自製的氧化亞銅(Cuprous oxide, Cu_2O)顆粒粉末透過混和製備導電漿料, PVP 按其平均分子量大小分為四級, 常以 K 值表示, 通常 K 值越大, 其黏度越大, 黏接性越強。研究採用的分子量為 10,000、55,000、360,000 和 1,300,000 g/mol, 漿料添加重量百分比為: 氧化亞銅顆粒粉末 64 wt %、 α -松油醇(α -terpineol) 31 wt %和聚乙烯吡咯烷酮(PVP) 6 wt %, 及甲酸(Formic Acid)作為還原劑佔整體漿料重量的額外 10 wt %, 其中 α -松油醇作為溶劑, PVP 為添加劑, 作為增稠劑增加漿料黏滯性的同時, 也扮演燒結時還原氧化亞銅的作用, 漿料配置比例如表 1。將其添加於瑪瑙研鉢中混和均勻攪拌 20 分鐘, 即完成漿料的配置。

表 1 氧化亞銅雷射燒結漿料比例。

Table 1 The ingredient of Cu_2O pastes for laser sintering.

Content	Weight percent (%)
Cu_2O particles	64.0 wt %
α -terpineol	31.0 wt %
Thickener: PVP ($M_w \sim 10,000$ 、 $55,000$ 、 $360,000$ 、 $1,300,000$ g/mol)	5.0 wt %
Additive: Formic Acid	10.0 wt %

2.3 雷射燒結

本研究使用之雷射種類為連續式(Continuous-wave, CW)綠光雷射, 屬於泵浦固體雷射(DPSS Laser), 利用輸出固定波長的雷射作為泵浦源, 雷射波長為 527 nm, 最大功率可至 1,000 mW, 雷射燒結示意圖如圖 1 所示。首先於雷射繪製軟體 LaserDesk 上繪製出欲掃描之圖案, 接著開啟雷射槍, 軟體同時會連動振鏡以控

制雷射光束路徑, 使其符合設定途徑, 掃描結束後關閉雷射槍, 以酒精緩緩沖洗圖形以外未被燒結之漿料, 即可取得雷射燒結體。根據混和漿料添加劑的差異, 造成燒結體在熱裂解溫度、耐熱程度上的不同, 故透過調整雷射功率、掃描速率和掃描間距以達到最佳燒結條件。

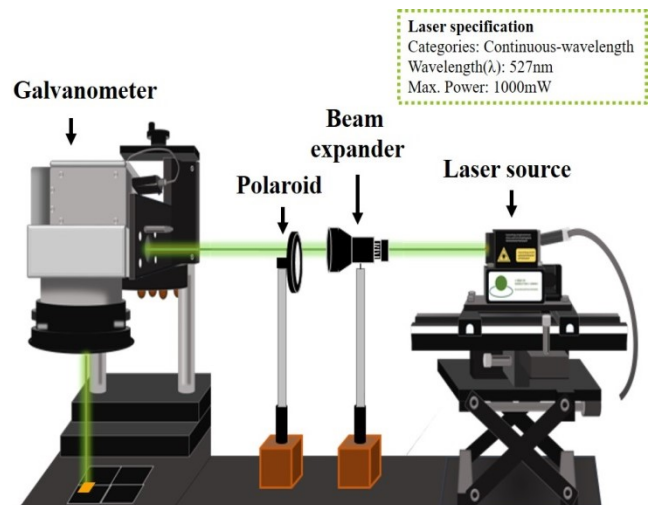


圖 1 燒結體雷射燒結示意圖。

Figure 1 The schematic of laser sintering apparatus.

2.4 電化學量測

本研究使用 3.5 wt % 氯化鈉之水溶液作為電化學腐蝕測試之電解液。將不同分子量 PVP 的氧化亞銅漿料, 經過雷射燒結製備成燒結尺寸為 1.0×1.2 公分的燒結體, 將待測樣品放入 3.5 wt % 之氯化鈉水溶液的電解槽中, 進行電化學反應, Pt 及 Ag/AgCl 電極分別為對電極及參考電極, 燒結體浸泡到腐蝕液的面積為 1 cm^2 。使用儀器為 VotaLab potentiostat, 電位掃描範圍為 -1 V 至 0 V, 其掃描速率為 5 mV/s, 並藉由極化曲線圖得知腐蝕電位(E_{corr})及腐蝕電流密度(I_{corr}), 腐蝕電流密度亦可視為腐蝕速率。圖 2 為使用典型鈍化系統之極化曲線圖, 此極化曲線可分別得到陰極極化曲線和陽極極化曲線, 並可細分成活化區、鈍化區、過鈍化區。

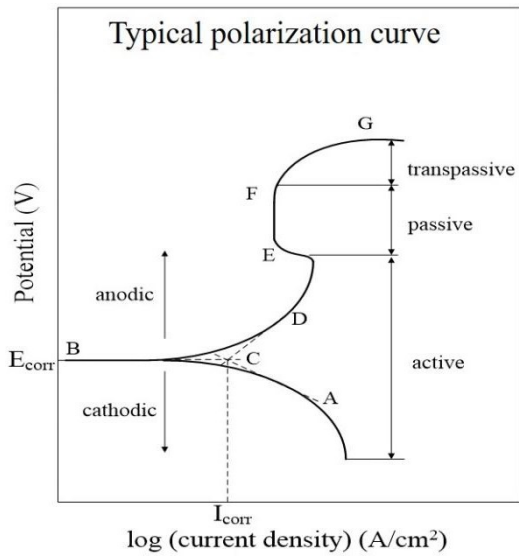


圖 2 典型鈍化系統之極化曲線圖^[8]。
Figure 2 The schematic polarization curve of passivable metals^[8].

3. 結果與討論

3.1 混合漿料性質分析

透過 TEM 觀察氧化亞銅與 PVP 高分子混合後的粒子表面作用形貌，如圖 3 所示。研究發現，漿料製備過程中隨著不同分子量 PVP 高分子的添加，會造成氧化亞銅粒子表面吸附不同厚度的非晶薄層，有鑑於高分子鏈的長度隨著分子量的增加而增加，因此於粒子表面觀察到無定型層的厚度分別為 PVP 10,000 g/mol (1.13 nm)、PVP 55,000 g/mol (3.52 nm)、PVP 360,000 g/mol (7.57 nm) 和 PVP 1,300,000 g/mol (9.10 nm)，厚度隨著高分子分子量的增加而變厚的趨勢。

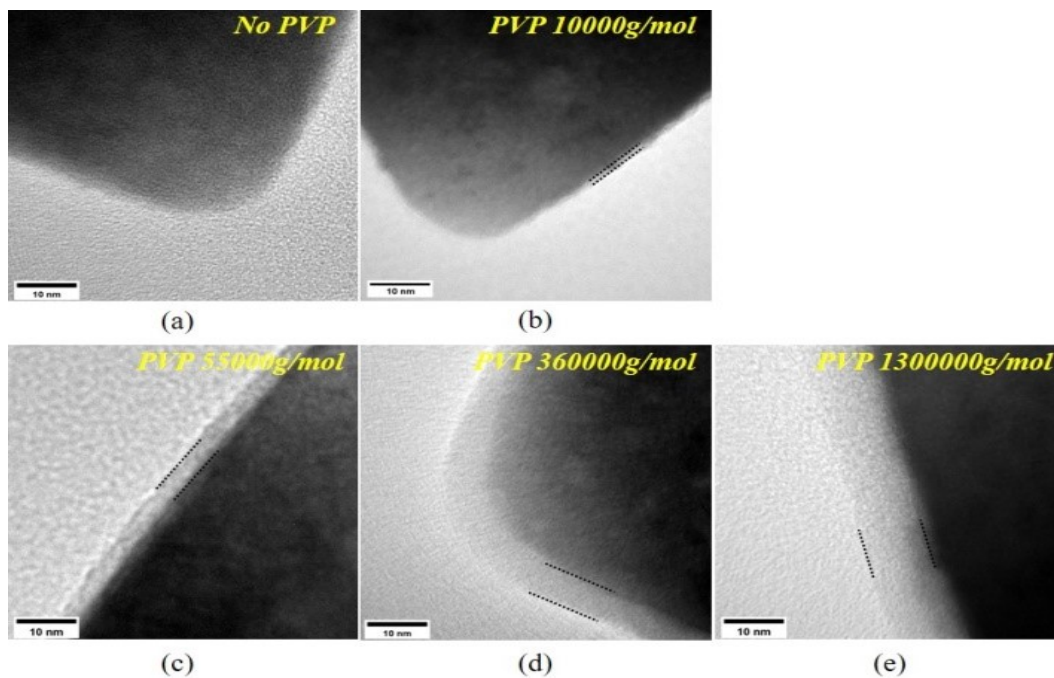


圖 3 添加不同分子量稠化劑(PVP)的 Cu₂O 複合漿料於鉬網上 TEM 圖。虛線表示吸附於氧化亞銅粒子上的無定形層的邊界。厚度測量分別為(a) 0、(b) 1.13、(c) 3.52、(d) 7.57 和 (e) 9.1 nm。
Figure 3 TEM images of Cu₂O NPs in the pastes with PVP of different molecule weights. The amorphous layer thickness was (a) 0, (b) 1.13, (c) 3.52, (d) 7.57 and (e) 9.1 nm respectively.

有關 PVP 高分子與氧化亞銅粒子於漿料中相互作用機制，本實驗以 X 射線光電子能譜儀 (XPS) 進行極表面元素分析，確認漿料的組成元素及成分變化。分別將未添加 PVP 高分子和有添加的漿料，以網版印刷於 PI 基板上進行 XPS

的量測，結果如圖 4 所示，為未添加 PVP 高分子及添加不同分子量 PVP 高分子的漿料表面 XPS 全能譜圖。在所有樣品當中，分別檢測到 Cu 2p、O 1s、C 1s、N 1s 的特徵吸收峰，根據漿料的組成，可知其主要的訊號來源有氧化亞銅、

松油醇、甲酸以及 PVP 高分子，透過 XPS 全能譜圖可以觀察到所有樣品皆有 Cu 2p、O 1s 和 C 1s 特徵峰的存在，而 N 1s 特徵峰只出現在有添加 PVP 高分子的樣品，根據 PVP 的化學式 $(C_6H_9NO)_n$ ，可知此特徵峰為 PVP 高分子存在的訊號。接下來我們針對 Cu 2p 及 C 1s 進行分峰處理，確認形成漿料中的氧化亞銅與 PVP 高分子的作用。

如圖 5 所示，為氧化亞銅混合漿料表面的 Cu 2p_{3/2} 分峰光譜圖。根據分峰分析，添加不同分子量的 PVP 高分子漿料與未添加 PVP 高分子的漿料，結合能分別為 930.9 eV 及 931.1 eV，有添加 PVP 高分子的漿料會造成約 0.2 eV 的偏差，分峰結果證實複合漿料只存在氧化亞銅的訊號峰，並且在分峰的結果並沒有發現有氧化銅的 933.5 eV 的振動峰，間接排除無定形層為 Cu(II) 的可能性。

圖 6 為氧化亞銅混合漿料表面的 C 1s 分峰圖譜。根據分峰的結果，峰值有 283.3、283.9、284.5 及 286.6 eV，分別代表 C-C/C-H 鍵、C-N 鍵、C-O-C/C-O-H 鍵及 C=O 鍵訊號峰存在，其

中 C-N 鍵只有出現在有添加 PVP 的情況下，將 C 1s 分峰的結果轉換成鍵結的強度值，顯示於表 2，可得知在漿料組成元素中隨著稠化劑 PVP 分子量的增加，高分子的鍵結強度也隨之增加。

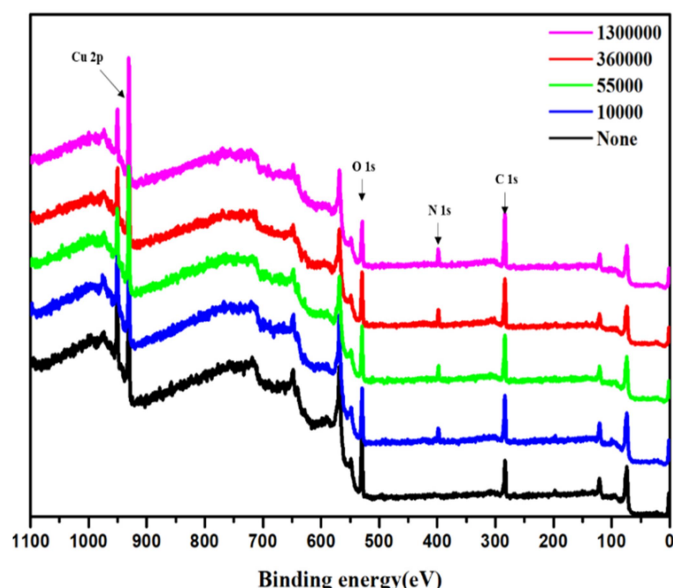


圖 4 未添加及添加不同分子稠化劑(PVP)的 Cu₂O 混和漿料於 PI 基板表面 XPS 全能譜圖。

Figure 4 XPS spectra of Cu₂O pastes with PVP of different molecule weights.

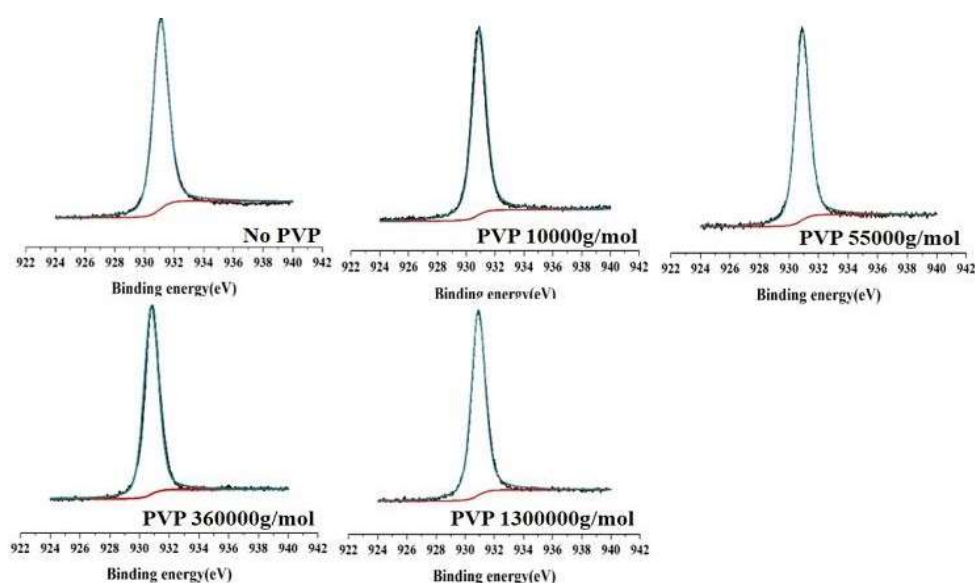


圖 5 氧化亞銅混合漿料表面的 Cu₂p_{3/2} 光譜。

Figure 5 XPS spectra of Cu₂O pastes with PVP of different molecule weights: Cu₂p_{3/2}.

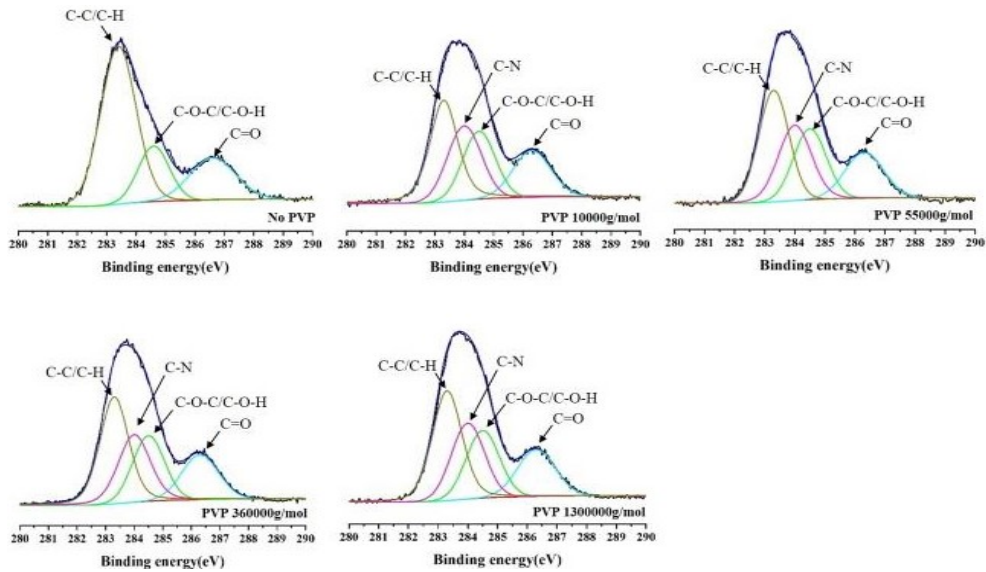


圖 6 氧化亞銅混合漿料表面的 C_{1s} 分峰圖譜。
Figure 6 XPS spectra of Cu₂O pastes with PVP of different molecule weights: C_{1s}.

表 2 混合漿料的 C_{1s} 分峰強度分布。
Table 2 Integrated intensity of C_{1s} peak.

PVP molecular weight [g/mol]	Intensity			
	C-C/C-H	C-N	C-O-C/C-O-H	C=O
No PVP	2278	-	1838	1701
10 k	3733	2901	2771	1945
55 k	3980	2998	2904	2096
360 k	4543	3001	2993	2180
1300 k	4620	3216	2910	2254

為了近一步針對漿料穩定性作探討，研究透過 Zeta 電位所測量出代表表面電荷的 ζ 值作為指標，用於預測膠體懸浮液的穩定性， ζ 電位是根據亥姆霍茲-斯莫魯霍夫斯基關係從電泳遷移率自動計算出來的。其中 ζ 電位越大，懸浮液的穩定性就越大，因為帶電粒子相互排斥，從而克服了自然聚集的趨勢。根據 PVP 高分子分子量對氧化亞銅混合漿料的穩定性，結果如圖 7 所示， ζ 電位值分別為未添加 PVP 高分子(+0.47 mV)、PVP 10,000 g/mol (+1.36 mV)、PVP 55,000 g/mol (+4.48 mV)、PVP 360,000g/mol(+14.5 mV) 和 PVP 1,300,000 g/mol (+10.2 mV)。結果顯示與未添加 PVP 的漿料相比，PVP 的添加會造成 ζ 電位增加，也代表漿料穩定性隨之增加，其中尤

以 PVP 360,000g/mol 獲得較高的 ζ 電位。

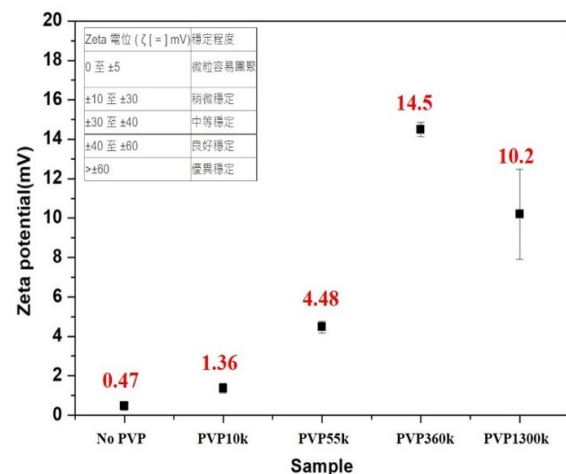


圖 7 添加不同分子量稠化劑(PVP)的 Cu₂O 複合漿料 Zeta potential 值分布圖。
Figure 7 Zeta potential of Cu₂O pastes with PVP of different molecule weights: Cu₂O₃.

3.2 雷射燒結銅導電膜分析

將不同分子量 PVP 混合的漿料，經過雷射燒結形成銅導電薄膜後，接著使用四點探針量測其電性。根據多次的實驗參數確認，使用熱敏式功率器輔助量測燒結時的雷射能量大小，研究最佳燒結條件是雷射功率在 160 mW 以及掃描間距在 1 mm 下進行時。如圖 8 所示，顯示了混合漿料於不同雷射燒結速率下的體電阻率分布情形，底線部份分別代表各分子量添加劑的所獲得之最低體電阻值。隨著高分子添加劑分子量從 10,000、55,000、360,000 到 1,300,000 g/mol，分別獲得的最佳體電阻率數值如依序為 21.3、9.79、4.38 和 15.6 $\mu\Omega\text{-cm}$ 。

透過場發射掃描式電子顯微鏡進行燒結薄膜的表面形貌，如圖 9 所示，為雷射燒結還原成銅導電薄膜微觀結構。從表面可觀察到，添加高分子添加劑會造成燒結體表面的結構連續性提高，根據 SEM 的圖，進一步使用 ImageJ 進行孔隙率的計算，如表 3 所示，表面孔隙率分別是未添加 PVP 為 30.0%、PVP 10,000 g/mol 為 20.1%、PVP 55,000 g/mol 為 11.6%、PVP

360,000 g/mol 為 9.8%、PVP 1,300,000 g/mol 為 16.4%，燒結體於 PI 基板上燒結體的表面孔隙率變化當中，可以更明顯的發現燒結體的表面孔隙率的差異與體電阻率的變化呈現正相關。

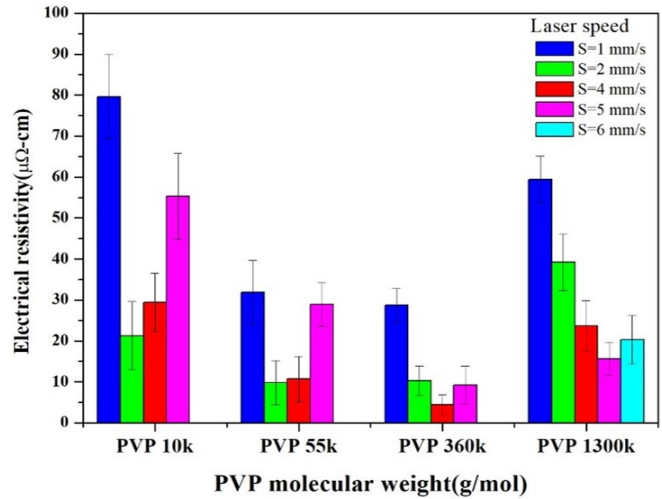


圖 8 混合漿料於不同雷射燒結速率的體電阻率分布情形，底線分別代表各分子量添加劑的最佳燒結參數體電阻值。

Figure 8 Electrical resistivities of laser-sintered structures under different scanning speeds using Cu_2O pastes with PVP of different molecule weights.

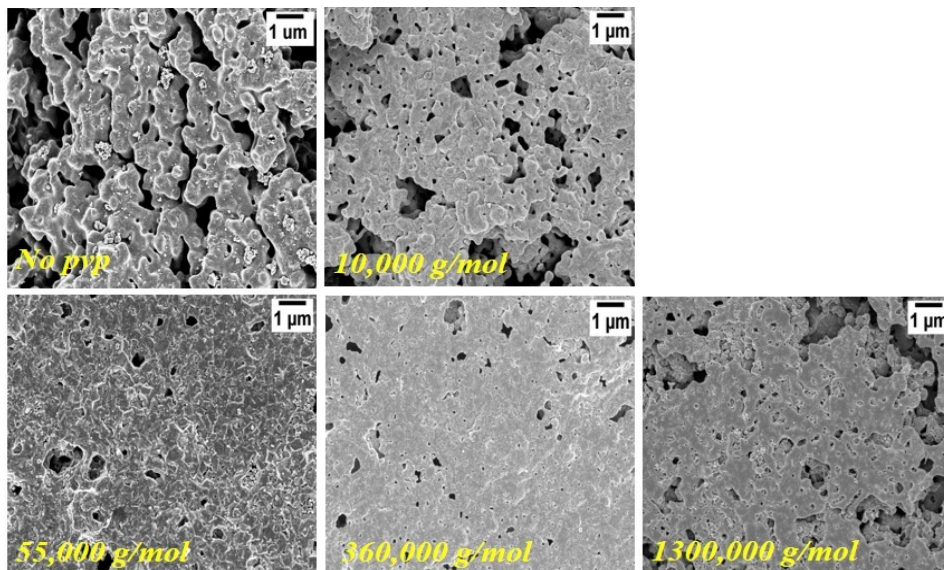


圖 9 雷射燒結還原成銅導電膜 SEM 微觀結構。

Figure 9 Surface morphology of laser-sintered structures with PVP of different molecule weights.

表 3 由 ImageJ 計算於 PI 基板上燒結體的表面孔隙率。

Table 3 Surface porosity of laser-sintered structures.

PVP molecular weight [g/mol]	Porosity [%]
No PVP	30.0 ± 1.0
10 k	20.1 ± 1.8
55 k	11.6 ± 1.0
360 k	9.8 ± 0.9
1300 k	16.4 ± 1.0

3.3 電化學腐蝕分析

圖 10 為燒結體在 3.5 wt% 氯化鈉水溶液中的極化曲線圖，此外根據極化曲線數值整理成表 4 以做觀察。在電化學腐蝕中，較高的腐蝕電位和較低的腐蝕電流密度，代表較耐腐蝕，根據表 4 所整理出的腐蝕電位(Corrosion potential, E_{corr})和腐蝕電流密度(Corrosion current density, I_{corr})結果可看出，腐蝕電位依序為未添加 PVP (-0.41 V)、PVP 10,000 g/mol (-0.41 V)、PVP 55,000 g/mol (-0.4 V)、PVP 360,000 g/mol (-0.22 V)及 PVP 1,300,000 g/mol (-0.42 V)，腐蝕電位只在 PVP 360,000 g/mol 有明顯差異，其餘皆差異不大，而在腐蝕電流密度上，大小排序分別為未添加 PVP ($922.04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) < PVP 10,000 g/mol ($447.14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) < PVP 55,000 g/mol ($313.80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) < PVP 1,300,000 g/mol ($142.23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) < PVP 360,000 g/mol ($18.82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)，對比添加不同分子量 PVP 的漿料進行雷射燒結銅導電薄膜的電化學腐蝕行為，發現 PVP 分子量 360,000 g/mol 的燒結體擁有最佳的抗腐蝕能力。依據對燒結體的觀察，我們認為影響抗腐蝕能力最大的因素為

表 4 添加不同分子量 PVP 還原銅導電薄膜在 3.5 wt% NaCl 中的極化參數。

Table 4 Parameters for polarization experiments for laser-sintered structures.

PVP molecular weight [g/mol]	$\beta\alpha$ [V/dec]	$\beta\gamma$ [V/dec]	R_p [Ω/cm^2]	I_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	E_{corr} [V]
No PVP	1.767	0.174	238.28	922.04	-0.41
10 k	0.447	0.581	245.37	447.14	-0.41
55 k	0.332	0.345	261.05	313.8	-0.4
360 k	0.127	0.217	1858	18.82	-0.22
1300 k	0.233	0.595	508.41	142.23	-0.42

表面孔隙率，由表 3 的燒結體孔隙率分布結果，證實燒結體孔隙率越低，在電化學腐蝕當中也會獲得較低的腐蝕電流密度，因此證實表面孔隙率與腐蝕電流密度呈正相關。

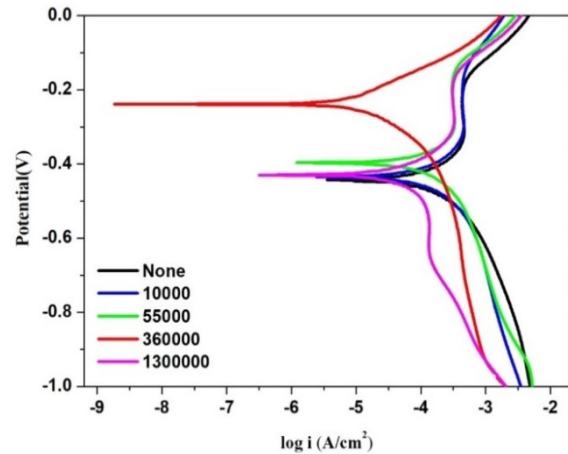


圖 10 不同分子量 PVP 添加劑燒結體電化學極化曲線圖。

Figure 10 The polarization curves of the laser-sintered structures with PVP of different molecule weights.

此外，圖 11 為不同燒結體經過電化學腐蝕之後的表面 SEM 圖，可以發現燒結體在經過電化學腐蝕以後會產生剝離 PI 基板的現象，根據極化曲線的結果，PVP 分子量 360,000 g/mol 擁有較佳的抗腐蝕能力，反映在腐蝕後的表面形貌上也可以明顯發現與其他分子量 PVP 的燒結體相比，表面殘存的較多並沒有因為電化學腐蝕而剝落的燒結體，根據表面殘留的現象，也間接反映出 PVP 的添加，造成燒結體有好的連續性結構，而起到抵抗腐蝕的效果，造成在電化學腐蝕的過程燒結體不容易剝離。

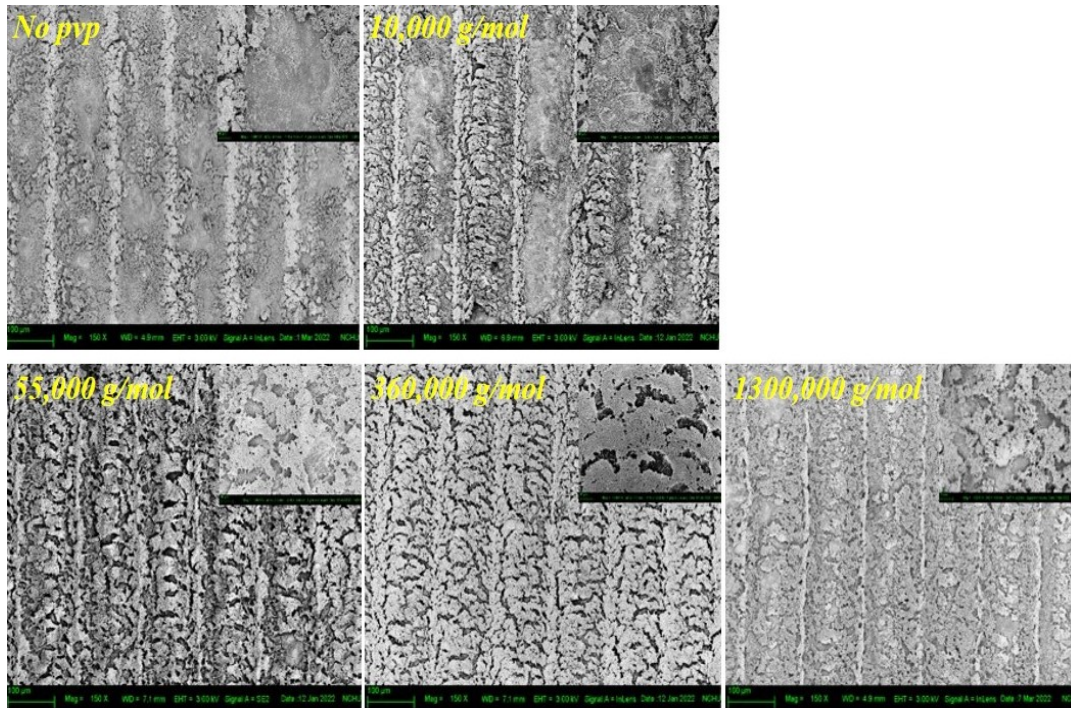


圖 11 燒結體電化學腐蝕後表面形貌 SEM 圖。

Figure 11 Surface morphology of corrode laser-sintered structures with PVP of different molecule weights.

4. 結論

在電化學腐蝕研究中，添加不同分子量 PVP 的漿料進行雷射燒結銅導電薄膜的電化學腐蝕行為，結果發現由 PVP 分子量 360,000 g/mol 擁有最高的腐蝕電位及最低的腐蝕電流密度值，亦即擁有較佳的抗腐蝕能力。從極化曲線的結果來看，可發現影響腐蝕行為最大的因素為表面孔隙率，比較發現與抗腐蝕能力呈現反比趨勢，代表孔隙率越低抗腐蝕能力越佳。

隨後觀察經過電化學腐蝕後的燒結體表面形貌，燒結體主要呈現大面積的脫落現象，然而隨著漿料中不同分子量 PVP 的添加，獲得連續性較高的燒結體表面，起到有效對抗電化學腐蝕的效果。

參考文獻

[1] Z. Cui, in: Printed electronics: materials, technologies and applications (John Wiley & Sons) 2016.

[2] “Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing”, S. Jeong, K. Woo, D. Kim, S. Lim, J. S. Kim, H. Shin, Y. Xia, and J. Moon, *Advanced functional materials*, 18 (2008) pp. 679-686.

[3] 吳永富，in：“電化學工程應用”，五南圖書出版（台灣，台北，2019）

[4] 白新德，in：“材料腐蝕與控制”，北京清華大學出版社（中國，北京，2005）

[5] “Copper patinas formed in the atmosphere—I. Introduction”, T. Graedel, K. Nassau, and J. Franey, *Corrosion Science*, 27 (1987) pp. 639-657.

[6] “The corrosion of copper by atmospheric sulphurous gases”, T. Graedel, J. Franey, and G. Kammlott, *Corrosion Science*, 23 (1983) pp. 1141-1152.

[7] “Electrochemical corrosion behaviour of

copper under periodic wet-dry cycle condition”, H. Huang, Z. Pan, Y. Qiu, and X. Guo, *Microelectronics Reliability*, 53 (2013) pp. 1149-1158.

- [8] “Electrochemical corrosion study of Pb-free solders”, B. Wu, Y. Chan, M. Alam, and W. Jillek, *Journal of materials research*, 21 (2006) pp. 62-70.