

文章编号:1673-9981(2010)04-0421-07

准分子真空紫外改善材料表面结构与性能的研究

李建雄, 李阳洋, 刘安华

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641)

摘要:简述了准分子 VUV 光源及反应器的结构与特点,用氙 172 nm 真空紫外灯在不同气氛条件下照射氧化铜片、聚丙烯板(PP)、镀金薄膜,以光电子能谱、全反射红外光谱等分析材料表面,研究材料表面结构与性能的变化.结果表明,控制反应气氛,室温下 172 nm VUV 即可清除铜片表面的污染物,还原铜片表面的氧化膜及活化镀金薄膜,在 PP 表面引入羟基或羰基,能有效地改善材料的表面性能.

关键词:真空紫外;表面改性;氧化铜还原;表面清洗;表面活化

中图分类号: TB303

文献标识码: A

电磁辐射的光子能量与其波长成反比,随波长的减小而增加,波长低于蓝光的电磁辐射的光子能量与共价键的键能相当.半个多世纪以来,人们探索利用紫外辐射能,根据近紫外辐射激发某些分子反应的特性,开发出了耗能少、效率高、成本低及污染少的紫外光固化技术,用于涂料、油墨、胶黏剂和光刻胶等.

目前,具有更高能量的真空紫外(VUV)尚未得到很好地利用,因为氧分子强烈吸收波长小于 200 nm 的 VUV 辐射,VUV 不能在空气中传播,阻碍了 VUV 的研究.真空紫外的光子能量在 6 eV 以上,高于化学键的键能,具有在室温下激起化学反应,改善材料表面结构与性能的潜能.二十世纪八十年代,许多科技工作者致力于 VUV 光源的开发,ABB 集团开发了基于介质阻挡放电(DBD)的准分子 VUV 光源^[1].Hereaus^[2]对高纯度石英玻璃进行了深入地研究,提高了准分子 VUV 灯的光能输出. Ushio 机构^[3]仔细地研究了准分子紫外光源的激发,使 VUV 输出从几 mW/cm² 升至几十 mW/cm².经过近三十年的努力,商业化产品已有超过 100mW/cm² 的光能输出^[4],VUV 光源的强大激发能力开始用于生产实践^[5],并在材料加工等方面开拓了新的研究领域^[6].研究内容包括材料表面清洗、材料表面氧化与

活化、无机涂层制备、高分子合成与表面改性、材料刻蚀与构图及金属化合物还原等,这些研究的共同特点是,以 VUV 降低反应活化能,在低温下激起化学反应,取得传统热激发反应难以达到的效果.本文对用氙准分子 172nm VUV 光源改善材料表面结构及性能进行了研究.

1 DBD 准分子 VUV 灯的结构与特点

典型的 DBD 准分子紫外光灯由两片介电材料和金属电极构成灯管躯体(图 1),在两介电材料间充有近大气压力的稀有气体,紧贴介电材料的电极一为镜面,一为网状.加于两电极的电压使介电材料间的稀有气体极化电离,电子沿电场加速,撞击气体原子使之激发,激发态原子经碰撞产生准分子,准分子碰撞衰减,最后跃迁回基态,将激发能转换成非相干的 VUV 辐射释放.辐射峰的波长与准分子的组成有关,氙准分子的辐射集中在 172 nm 附近,半峰宽约 12 nm.将 DBD 准分子灯置于密闭腔体内,并以 VUV 透明材料分隔灯箱和辐射腔,即构成 VUV 光化学反应器,以氮气填充灯箱可保障 VUV 辐射的有效输出.

收稿日期:2010-09-20

作者简介:李建雄(1957—),男,湖南益阳人,哲学博士.

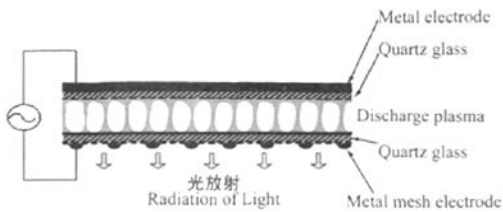


图1 DBD准分子真空紫外灯的结构示意图

氙对172nm辐射无自吸收,激发能的抽出效率高,氙准分子VUV灯的电光转化效率可达40%。且灯内氙气压力高,氙原子的数目多,输入激发能的能力强,光子输出流量大,再加上172nm辐射高的光子能量,氙准分子灯有强大的激发反应的能力。DBD准分子灯的金属电极不与等离子体接触,无等离子体腐蚀电极导致的污染,灯管寿命长。DBD准分子灯以电压激发稀有气体运行,无需预热,准分子的寿命在纳秒量级,准分子灯一旦通电启动,在微秒量级的时间内即进入稳定运行状态,达到全额输出。因此,DBD准分子灯启动响应快、运行稳定性好、工作温度低。此外,介电材料可为任意形状,DBD准分子

灯设计的柔性大,可为棒状、管状、平板、曲面和其它几何形状。与现有汞基紫外灯相比,DBD准分子VUV灯不单输出的光子能量高,而且单色性好,无红外热辐射,电光转换效率高,不含有毒的汞金属。与准分子激光源和其它高能辐射源相比,DBD准分子VUV光源辐射面积大,设备投资少,运行成本低。

2 VUV表面干洗

铜引线框架在加工中经加热后表面能降低,表面变为疏水,水接触角在 100° 以上,影响引线框架的粘合。图2(a)为经 235°C 加热处理后铜片的XPS谱图,从图2(a)可见,样品表面除有铜(Cu2p)外,还有大量的氧(O1s)和碳(C1s);从结合能谱图可见,Cu2p谱上有二价铜 Cu^{2+} 的特征峰;C1s峰出现在285 eV附近,说明这些碳属含氧有机化合物。XPS测得铜片表面的碳、氧、铜原子数目比分别为75.3%,18.1%和6.4%(表1)。表明铜片加热时除表面被氧化外,还吸附了一层轻度氧化的碳氢化合物,这些碳氢化合物会严重影响铜片的表面性能。

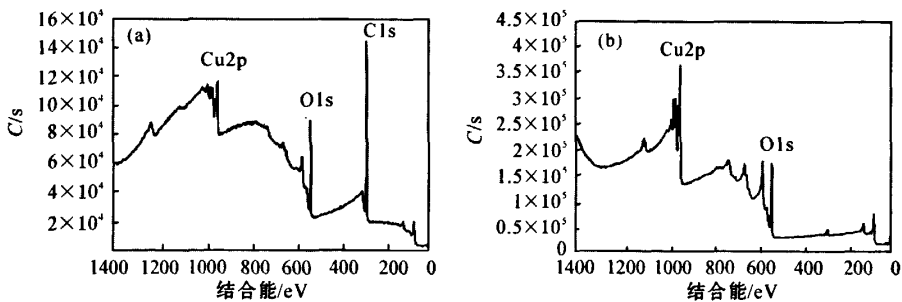


图2 热氧化处理铜片的XPS谱图

(a)无VUV辐射处理;(b)空气中经172nm VUV照射10 min

表1 172 nm VUV辐射对铜片表面XPS组成的影响

VUV辐射处理条件	C1s含量/%	O1s含量/%	Cu2p含量/%
无VUV辐射处理	75.3	18.1	6.4
空气中照射10 min	13.4	48.3	38.2
N_2/H_2 混合气中照射30 min	12.7	4.1	83.1

将热氧化后的铜片置于VUV反应器的辐射腔中,铜片距光窗5 mm,用 $15\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的氙172nm VUV灯照射。图2(b)为经VUV照射10 min后铜

片的XPS谱图。从图2(b)可见,谱图上碳(C1s)信号几乎消失。XPS测得碳、氧、铜原子数目比分别为13.4%,48.3%和38.2%(表1)。经VUV照射后铜

片的湿润性及粘合性显著得到改善,经 172nm VUV 照射 1 min,铜片的水接触角从 103° 跌到 49°, 2 min 内降到 18°(表 2)。

表 2 172nm VUV 辐射对热氧化铜片表面性能的影响

曝光时间/min	水接触角/(°)	搭接粘合强度/MPa
0	103	6.5
1	49	6.4
2	18	8.3
5	14	7.8
10	12	8.0
20	10	7.3

以上实验表明,无需溶剂或化学药品,在空气中 172 nm VUV 能有效地清除铜片表面的有机污染物,改善铜片的湿润性. 172 nm 辐射的光子能量约 7.2 eV,可在室温下直接劈裂有机分子,产生活性自由基. 同时,172 nm 辐射也会激起氧分子分裂,产生氧原子 O(³P)和 O(¹D). 在直接化学键劈裂和高能态氧原子攻击的双重作用下,材料表面的有机污染

物迅速转化成挥发性的 CO,CO₂ 和 H₂O. 实际上,氙准分子 VUV 灯在上世纪末已用于硅片、光学掩模、ITO 玻璃、光碟基材等的表面干洗。

3 VUV 还原氧化铜

以氮气填充反应器灯箱和辐射腔,并往辐射腔通入体积分数为 5% 的氢气,将热氧化铜片放在距光窗 5 mm 处,用 15 mW/cm² 的氙 172 nm VUV 灯照射,会发现铜片由紫红变为金黄. 图 3 为铜片在 N₂/H₂ 混合气中照射 30 min 的 XPS 谱图. VUV 不但除去铜片表面的有机碳(C1s),也除去铜片表面的氧(O1s). XPS 测得铜片表面碳、氧、铜的原子含量分别为 12.7%,4.1%和 83.1%(表 1). XPS 没有探测到二价铜,Cu2p 谱图没有二价铜的特征峰,且 Cu2p_{3/2} 峰飘移到 932.4eV(图 3(b)),样品表面应为一价铜或零价的金属铜. 表明,在 N₂/H₂ 混合气中 172 nm VUV 已将二价铜还原。

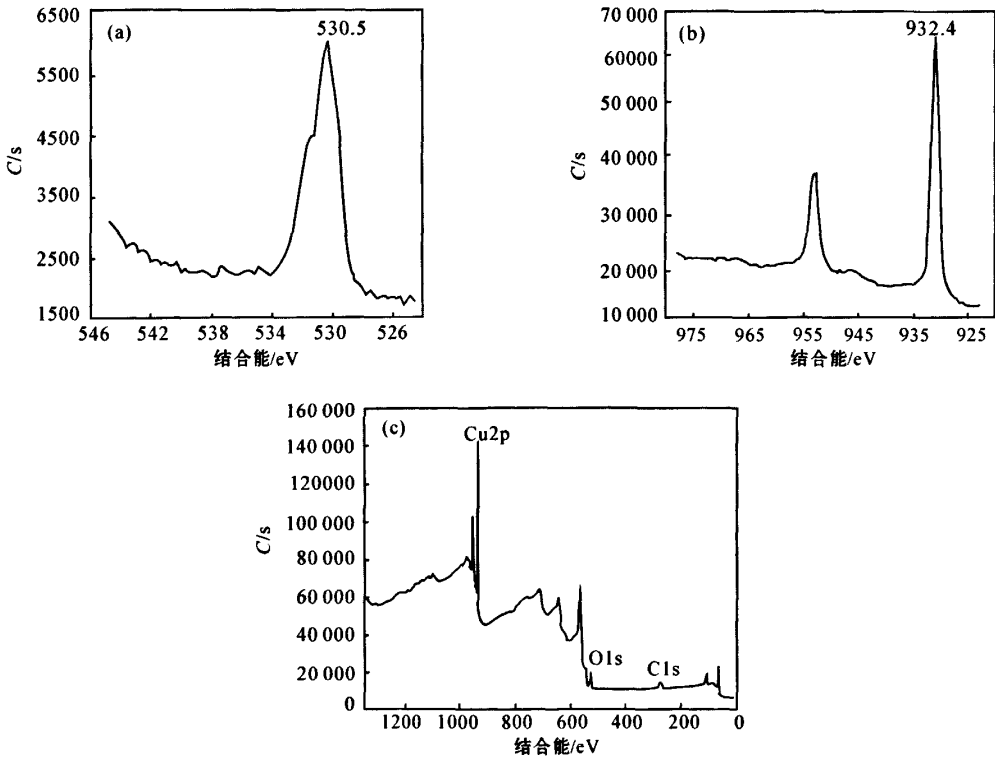


图 3 氧化铜片在 N₂/H₂ 气体中照射 30 min 后的 XPS 谱图
(a)O1s 结合能; (b)Cu2p 结合能; (c)铜片表面元素谱

O1s 结合能可分为分属有机氧化物和金属氧化物的双峰(533 eV 和 530 eV),两峰的积分比接近 2/3.从表面组成分析可知,铜氧化物的含量低,O/Cu 原子比在 3%左右.XPS 探得的铜原子绝大多数是零价的金属铜.这表明,在 N₂/H₂ 混合气中 172 nm VUV 将铜片表面的氧化铜还原为金属铜.微量氧化亚铜应是样品从反应器转移至 XPS 真空腔时形成的,因为样品在送入 XPS 真空腔前必需在空气中暴露约 15 min.

172 nm 辐射的光子能量约 7.2 eV,大于氢分子的键能(4.5 eV).在 N₂/H₂ 混合气中,172nm 辐射可同时激发氢分子和氧化铜.氢分子吸收 172 nm 辐射后释放出受激氢原子,受激氢原子与活化的氧化铜碰撞,抽取氧原子,使氢气能在室温下与氧化铜反应,将氧化铜还原为金属铜.铜具有优良的导电性能,在电子产品中有广泛的应用.然而铜极易氧化,铜线上的氧化膜增加导线间的接触电阻,降低产品的性能,在电路制作中需设法清除.在传统化工技术中,氧化铜可用还原性气体还原,如 H₂ 和 CO,但反应温度需在 400 ℃以上,用有机化合物蒸汽可将还原温度降到 300 ℃.高的反应温度不但要耗用多的能源,而且易损坏铜线下的有机介电材料.人们寻求热激发以外的还原方法,希望在更低的温度下还原氧化铜,H₂ 等离子体是人们研究的激发源之一.与 H₂ 等离子体相比,VUV 不但可降低反应温度,而且还没有离子轰击的危险,容易操作和控制,更具有光化学反应选择性的优势.

4 VUV 改性 PP 表面

PP 具有良好的力学性能,且价格低廉,成型性好,用途广泛.但 PP 表面能低,湿润性和粘性差.172 nm VUV 辐射可改善 PP 的表面性能,在空气中经 10 mW/cm² 氙 172 nm VUV 灯照射对 PP 表面性能影响的结果列于表 3.PP 是典型的疏水聚合物,测得的水接触角为 110°.经 172 nm VUV 照射 1 min,其水接触角跌到 72°,随照射时间延长,水接触角进一步降低.没经 VUV 照射时,PP 的环氧粘结强度只有 0.45 MPa,经 172 nm VUV 照射 1 min,剪切强度上升到 0.90 MPa,提高了 1 倍.照射 5 min,剪切强度达 1.05 MPa,照射超过 10 min,粘结强度维持在 1.15 MPa.表明,172nm VUV 辐射能有效地改善 PP 表面的湿润性和粘性.

表 3 空气中 172nm VUV 照射对 PP 表面性能的影响

照射时间/min	水接触角/°	搭接粘合强度/MPa
0	110	0.45
1	72	0.90
5	46	1.05
15	53	1.15
30	51	1.18

表 4 为 PP 板改性前后的 XPS 表面组成.改性前 PP 表面含有少量氧.这可能是熔融挤出时 PP 表面氧化或成型后光老化的结果.PP 板在空气中经 172 nm VUV 照射 40 s,其表面氧含量从 2%上升到 5%;曝光延长到 60 s,氧含量进一步上升到 7%.VUV 辐射在 PP 表面引入了含氧基团.图 4 是 PP 在空气中经 172nm VUV 照射不同时间的全反射红外光(ATR-FTIR)谱图.照射前 PP 在 1720 cm⁻¹处有一个小的吸收带,反映样品表面含酯羰基 C=O.酯基吸收带随照射时间的延长而增强.当照射时间大于 5 min,ATR-FTIR 谱图在 3550 cm⁻¹处还出现了醇羟基的吸收带.表明,172 nm VUV 辐射在 PP 表面引入了酯基和羟基.

表 4 172nm VUV 辐射对 PP 表面组成的影响

照射时间/s	C1s 含量/%	O1s 含量/%
0	98	2
40	95	5
60	93	7
1800	87	12

图 5 和图 6 是 PP 经 172nm VUV 照射后 O1s 和 C1s 结合能的变化.PP 表面的 O1s 结合能呈双峰分布,峰值分别为 532 eV 和 533.5eV.它们应分属 C—O(醇或醚)和 C=O 基团.照射前 XPS 测得 C—O 和 C=O 的数目比约为 40 : 60.照射 40 s 后,C—O 和 C=O 的数目比上升至 65 : 35,1min 后接近 50 : 50.从 PP 表面组成可知,经 VUV 照射 0,40 和 60 s,C—O 的含量分别为 0.9%,3.25% 和 3.5%;而 C=O 的含量为 1.2%,1.25% 和 3.5%.

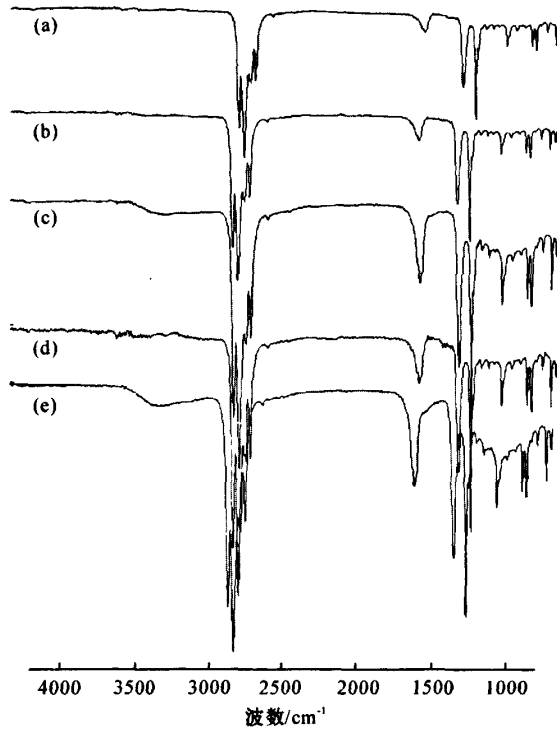


图4 VUV改性PP表面的全反射红外光谱图
(a)0; (b)1 min; (c)5 min; (d)10 min; (e)30 min

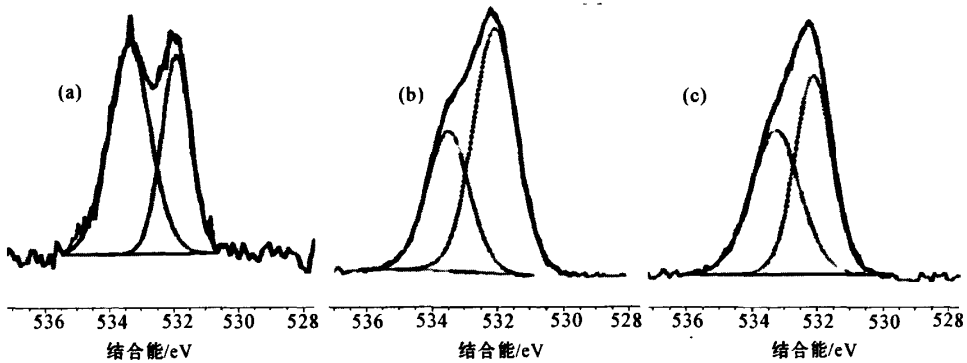


图5 经172nm VUV照射PP表面O1s结合能谱
(a)0s; (b)40 s; (c)60 s

PP表面的C1s结合能也能呈多峰分布(图6)。经XPS分形软件处理可知,照射前C1s结合能由3个峰叠加,除284.5 eV处的主峰外,在285.6 eV和288.5 eV处有两小峰(图6(a))。它们分别对应烷基、C—O基(羟/醚)和C=O基(羧/酯)的碳。经172 nm VUV照射40 s后,C—O基(羟/醚)信号增

强,而C=O基信号强度变化不大;只有照射时间大于60 s后,C=O基峰才有明显的增长。XPS和ATR-FTIR分析表明,172 nm VUV改性PP时,VUV首先激发PP氧化,在表面引入羟基,而后羟基进一步氧化,在PP表面引入羧基和酯基。当改变反应气氛或辐射剂量,172 nm VUV可在PP表面

引入不同的极性基团.

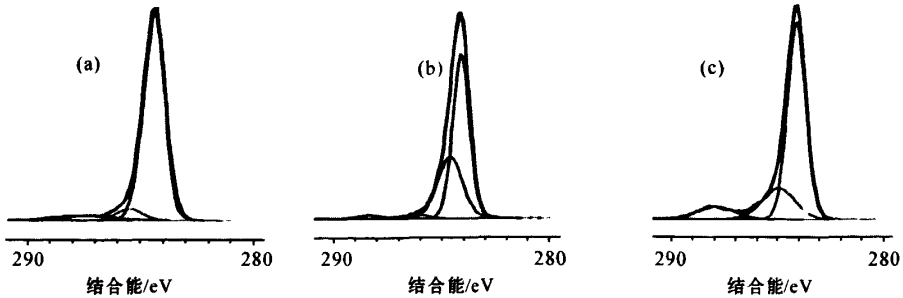


图6 经172nm VUV照射PP表面C1s结合能谱 (a)0 s; (b)40 s; (c)60 s

5 VUV 活化镀金电极

在钢柔线路板的镀金电极上用超声波焊接制作金球,所得金球的焊接强度与电极的表面状态有关.图7是用不同方法处理线路板(PCB)后在电极上制作金球的焊接强度.在未经处理的PCB上,单个金球的抗剪切力大于30 g,能满足设计要求.但在生产过程中PCB需经历200℃以上的高温,这将导致焊接力的下降和不稳定.将经高温热处理后的PCB在空气或氮气中用15 mW/cm²的172 nm VUV灯照射2 min并立即焊接金球,所得金球的抗剪切力由27 g提高到43 g;若延长照射时间到5 min,抗剪切力更提高到49 g,与真空 Ar/O₂等离子体处理2

min的焊接强度接近.

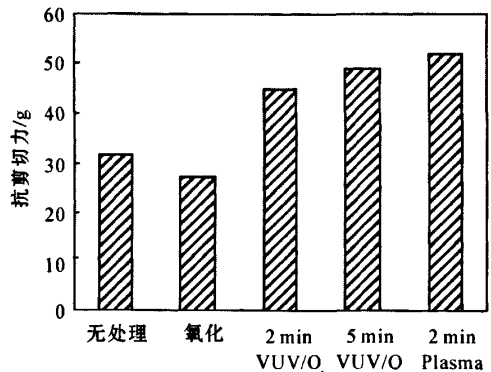


图7 线路板经不同表面处理后超声波金球焊点的抗剪切力

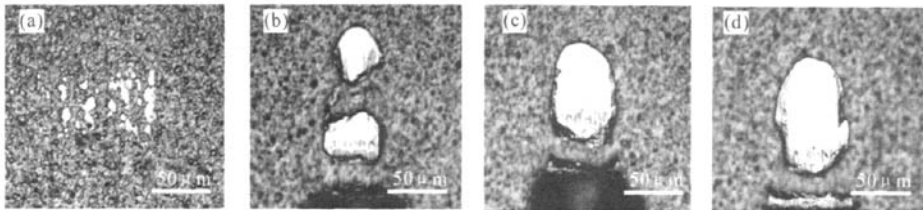


图8 经172 nm VUV照射镀金电极金球焊点剪切破坏后的断面形貌 (a)0; (b)2 min; (c)5 min; (d)Ar/O₂真空等离子体处理2 min

图8是不同条件下所得金球剪切实验后焊点断裂面的形貌.只经过热处理而无VUV照射的PCB,有细小的金球斑点残留在镀金电极表面,断裂为界面和金球本体混合破坏,界面连结不可靠.热处理过

的PCB经172nm VUV照射2 min,其金球断裂仍为混合破坏,但残留的金球材料斑点变大,残留斑点分布在焊球的周边或两极;当照射时间延长到5 min,剪切断口完全变为金球的本体破坏,焊接界面

牢固可靠,其断裂特征与等离子体处理的相同。尽管真空等离子体处理 2 min 即可达到良好的表面活化效果,但它至少需 20 min 的准备才能达到运行要求的真空度,而且真空设备即昂贵又笨重,很难实现自动化连续作业。相比真空等离子体处理,VUV 处理设备投资少、运行效率高、能源消耗少,且易于实现自动化作业。IBM 日本研发部正试图将 VUV 表面活化原理用于倒装芯片的焊接上^[7]。

6 结 论

商业的 DBD 氙准分子 172 nm VUV 光源具有强大的激发能力,可在室温下同时激发反应气体和基材表面,对材料进行表面改性。在含氧气氛中,172 nm VUV 可激发氧分子和有机化合物,将基材表面的污染物迅速氧化成挥发性物质,改善基材的浸润性;在还原性气氛中,172 nm VUV 可同时激发气态还原剂分子和固态氧化铜膜,将氧化铜原位还原到金属铜。控制反应气氛和曝光剂量,可在 PP 表面选择性地引入极性基团,改善 PP 的湿润性和粘合性。高能的 172 nm VUV 辐射还可活化镀金电极,提高电极与金属的焊接强度和可靠性。基于现有氙准分子 172 nm VUV 光源的技术水平,可开发出表面处理新技术,降低反应活化能,弥补现有化工技术的不

足,取得节能减排的效果。

参考文献:

- [1] SOSNIN E A, OPPENLANDER T. Application of capacitive and barrier discharge excilamps in photoscience[J]. J Photochem & Photobiology C, 2006 (7): 145-163.
- [2] SCHREIBER A, KUHN B, ARNOLD E et al. Radiation resistance of quartz glass for VUV discharge lamps [J]. J Phys D: Appl Phys, 2005, 38: 3242-3250.
- [3] MATSUZAWA S, SUMITOMO T, YOSHIOKA M et al. Improved emission intensity of rare gas flow excimer lamps [C]//Institute of Physics Conference Series. Toulouse: Institute of Physics Publishing, 2004: 175-176.
- [4] SCHITZ D V, LOMAEV M I. Large-aperture excilamps for microelectronic applications. Proceedings of SPIE 2009[C]. San Jose: The International Society for Optical Engineering, 2009.
- [5] KOGELSCHATZ U. Dielectric-barrier discharges; their history, discharge physics, and industrial applications [J]. Plasma Chemistry & Plasma Processing, 2003, 23: 1-46.
- [6] 李建雄,刘安华. 准分子真空紫外辐射在材料加工中的研究与应用[J]. 化工新型材料, 2010, 38(3): 34-37.
- [7] UNAMIIN, SAKUMA K. Effects of excimer irradiation treatment on thermocompression Au-Au bonding [J]. Jpn J Appl Phys, 2010, 49 (6): 06GN121-06GN124.

Study on surface structure and properties of materials modified with excimer vacuum ultraviolet

LI Jian-xiong, LI Yang-yang, LIU An-hua

(School of Materials Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The configuration and features of the DBD excimer VUV lamp as well as VUV reactor were introduced briefly and the surface modification of materials with VUV was conducted. Oxidized copper sheets, polypropylene plates and gold plated pads on substrates were exposed to the emissions of Xe excimer 172 nm lamps in different gaseous environments at ambient temperature; the structure and properties of the surface were analyzed with X-ray Photoelectron Spectroscopy and attenuated total reflectance FTIR. At ambient temperature and proper gaseous conditions, the 172 nm VUV can removed contaminants from the copper sheets, reduced cupric oxides into copper metal, activated the gold pads and introduce hydroxyl and carbonyl groups into the plastic surface. Xe excimer 172 nm VUV lamps can improve surface performance of materials efficiently.

Key words: vacuum ultraviolet; surface modification; cupric oxide reduction; surface cleaning; surface activation