

超微細陶瓷氧化物粉體製備與機制分析

Synthesis and kinetic analysis of ultrafine ceramic oxide powder

計劃名稱：NSC89-2214-E002-064

✓NSC90-2214-E002-027

執行期間：89/8/1~91/7/31

計劃主持人：呂宗昕 台大化工系教授

一.中文摘要 (關鍵字：水熱法，粉體，氧化鈣，動力分析)

本研究探討水熱法溶液鹼源種類對合成含鈣無機粉體晶相與顯微結構之影響。於氨水與尿素混合鹼源系統中，氨水含量增加時，碳酸氫鈣量減少，氧化鈣生成量增加。氨水含量增加至一定值時時，可合成單相氧化鈣粉體，並成功於低溫下製備超微細氧化鈣粉體。本研究另探討碳酸氫鈣在熱分解生成氧化鈣的動力程序，發現於氧化鈣存在的條件下，碳酸氫鈣熱分解成氧化鈣的反應機制為成核-成長控制機制，其反應活化能為 84.1 kJ / mole。

The effects of the mixed alkali on the crystal structure and morphology of the cerium-containing inorganic powders in the hydrothermal process have been investigated in this study. In the mixed ammonia-urea system, increasing the amounts of ammonia resulted in an increase in the amounts of cerium oxide and a decrease in the amounts of cerium carbonate hydroxide. When the amounts of ammonia increased to a certain value, the pure phase of cerium oxide with a ultrafine particle size was successfully prepared at low temperatures. This study also investigated the kinetic process of the phase transformation between cerium carbonate hydroxide and cerium oxide. The analysis results revealed that it was a nucleation-growth controlled process, and

the activation energy was calculated to 84.1 kJ/mole.

二. 計畫緣由與目的

積體電路發展技術日新月異，所有的電子產品都往輕薄短小的方向發展。為了因應邏輯線路複雜程度的提高及 DRAM 金屬層數的增加，開極線寬的大小預計在西元 2003 年將必須達到 $0.13\mu\text{m}$ [1]。隨著線寬的縮小，線路密度不斷地提高，每一層線路表面高低起伏的變化情形亦趨複雜，導致微影技術的困難度增高[2]；為了增進信號的傳輸效率及提高元件在晶圓上的積集密度，因此必須達成晶圓表面的全面平坦化。傳統的研磨或填平技術如 ECR, CVD 或 BOG 等，都只能達到 $10\mu\text{m}$ 以下的平坦化區域[3]，其所能研磨的面積已無法達到現今半導體製程的需求。而化學機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) 是目前所發現最有效的全區域平坦化技術，其有效的平坦化區域涵蓋整個晶圓表面[4]。雖然 CMP 技術可達到良好的全區平坦化的效果，然而 CMP 中所使用的研磨劑均由美日等外國廠商供應，當我國 IC 廠大量使用 CMP 技術時，若研磨劑來源仍掌握在國外廠商時，將不利於半導體工業的發展。目前使用的研磨劑多為氧化矽與氧化鋁。但在研磨技術的持續發展下，就有待開發出新的研磨劑，其中又以氧化鈣最受注目[5]。

傳統上氧化鈣是將草酸鈣以固相方式加熱分解而得[6,7]，但粒徑分布與內部組

成控制不易，所以在後續的燒結等製程難有良好的特性表現。以沉澱熟化的方式可以獲得分散性良好，粒徑分布狹窄的粉體[8,9]，但所得粉體凝團現象嚴重。溶膠凝膠法[10,11]製成氧化鈾則為傳統沉澱法的另一個改進製程，但原料較為昂貴。電化學法[12]可製備出結晶性良好的氧化鈾粉體，利用通入電量的多寡來控制粒徑大小，但無法大量製備粉體。

為了改善上述缺點，本研究嘗試以水熱法製備出氧化鈾粉體。以水熱法製備粉體時，可在低溫高壓下獲得良好結晶性的粉體，無需一般溶液法所須之後續高溫煅燒程序。可以使得合成晶粒減小到微米甚至是奈米級。本研究亦探討了碳酸氫氧鈾在大氣下分解生成氧化鈾的動力機制。

三.研究方法

以硝酸鈾、氨水與尿素為起始原料。分別將硝酸鈾與尿素加氨水溶於去離子水中，同時調整尿素與氨水的比例。

$Z = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{([\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{urea}])}$ 。將二者混合均勻後以 130°C 進行水熱反應。乾燥後粉體以研鉢用手磨加以分散。所得粉體以 X 光繞射分析(XRD)其成份晶相，以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察顯微結構，以示差熱分析(DTA)與熱重分析(TGA)解析粉體經熱處理時之反應吸放熱與重量變化。以 X 光光電子能譜儀(XPS)分析鈾原子價數變化。

以不同 Z 值水熱反應後所得粉體在高溫爐以不同溫度加熱反應，以 XRD 分析晶相變化以進行動力分析。將所得到的反應時間與轉化率代入

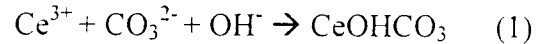
Johnson-Mehl-Avram equation (JMA equ.)

求出 m 值，以決定反應機制。再以轉化率與時間的關係求得反應速率常數。最後以速率常數與溫度的關係求得反應活化能。

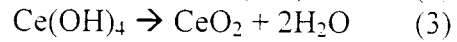
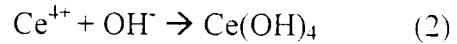
四.結果與討論

如圖 1 所示，水熱反應後所得粉體隨著 Z 值的增加，水熱所得粉體由單相碳酸

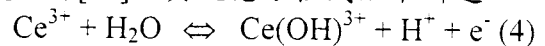
氫氧鈾粉體逐漸變成碳酸氫氧鈾與氧化鈾的混合物，最後在當 Z=0.4 時水熱反應後所得粉體為單相氧化鈾。當無氨水的添加時，文獻中指出[13]，碳酸氫氧鈾的生成反應如下：



在以純氨水的添加時，文獻指出[14]氧化鈾的生成反應如下：



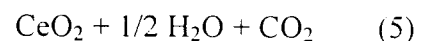
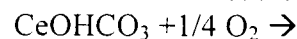
由於本研究是使用三價的硝酸鈾，所以必須氧化成四價鈾離子才能進一步生成氧化鈾[15]。其反應方程式如下所述：



由(1)、(2)式可以發現，此二反應與溶液中存在的離子有密切關係，而且為相互競爭的反應。在 Z=0 時，由於尿素在水熱過程中會水解成 CO_3^{2-} 與 OH^- ，因此溶液中主要的陰離子為 OH^- 與 CO_3^{2-} ，所以反應將遵循(1)式，其產物為碳酸氫氧鈾。但由於逐漸增加氨水比例，所以溶液中的 CO_3^{2-} 將會減少，而 OH^- 離子逐漸增加，氧化鈾將逐漸生成。最後當 Z=0.4 時水熱反應後所得粉體為單相氧化鈾。

將 Z=0、Z=0.4 水熱所得粉體進行 XPS 分析，結果如圖 2 所示。當 Z=0.4 時與其他學者所得結果相比較[16,17]，可以推斷出當 Z=0.4 時，所得粉體內並無三價鈾化物的存在，因此可以推論，此時沒有足夠的碳酸根，且溶液中的 Ce^{3+} 均已被氧化 Ce^{4+} ，所以沒有三價鈾化物的生成。當 Z=0 時，並未有四價鈾化物的生成，因此可以利用調整溶液中氨水的比例，以水熱法低溫的環境下可生成氧化鈾或碳酸氫氧鈾。

為了分析水熱所得粉體的組成，以 TGA 分析由室溫加熱到 1000°C 的結果列於圖 3。當 Z=0 時，在 230°C~280°C 間有約 20% 的重量損失，而此粉體為單相碳酸氫氧鈾粉體，因此推測其分解反應如下：



上式經計算理論上有 20.7% 的重量損失，與 TGA 所得數值相似，因此推測在此溫度區間所進行的反應確如(5)式所述。然而隨著 Z 值的上升，粉體內碳酸氫氧鈾的含量

減少，因此在此溫度區間的重量損失也為之減少。相對的在溫度為 200°C 以前出現重量損失。當 Z=0.4 時，水熱所得粉體為單相氧化鈾(CeO₂)，TG 分析結果溫度在 200°C 之前有約 5% 的重量損失。然而結晶水的完全移除僅發生在 300°C 以上的溫度，因此推論此重量損失僅為物理吸附水的移除。

以 SEM 觀察以水熱法製備的粉體，結果如圖 4 所示。當 Z=0 時粉體為長度 6~13 μm 的梭狀粒子，而隨著氨水的添加逐漸減少，而圓球狀的氧化鈾粉體逐漸生成。而隨著 Z 值的增加，粉體中梭狀物逐漸減少，同時表面上附著細微的粒子，使得粉體表面變得較為粗糙。實驗上發現，當碳酸氫氧鈾在大氣環境下煨燒反應後，將會保持原本形態轉變成氧化鈾，由此結果證實了藉由調整溶液內氨水與尿素的比例可利用水熱法合成出不同形態的氧化鈾粉體。

圖 5 為當 Z=0.1 時以 230°C 煨燒反應所得 XRD 圖譜。可以發現隨著反應溫度的增加，氧化鈾的繞射峰逐漸增加，而碳酸氫氧鈾的繞射峰逐漸消失，表示此時如先前(5)式所敘述，有碳酸氫氧鈾分解成氧化鈾的反應發生。為了定量分析粉體中氧化鈾與碳酸氫氧鈾的含量變化。將 Z=0 與 Z=1 時所得到的粉體以特定比例混合，以 XRD 分析碳酸氫氧鈾(012)與氧化鈾(111)繞射峰強度比，觀察二成份含量與繞射峰強度的關係，繪製成一校正曲線。以碳酸氫氧鈾與氧化鈾 XRD 繞射峰的強度比代入方程式中換算成轉化率。轉化率計算方程式可利用質量守恆與校正曲線關係式推導出，結果如下所示：

$$X_{\text{CHC}} = \frac{1 - \frac{Y}{Y_0}}{1 + KYZ} \quad (6)$$

其中 Y=反應 t 時間後的 $\frac{I_{012}}{I_{111}}$

Y_0 =未反應時 $\frac{I_{012}}{I_{111}}$ K 為校正線斜率

Z 為 CHC(CeOHCO₃) 轉化成 CeO₂ 殘餘重量比。

圖 6 為經計算後轉化率與反應溫度關係圖。接下來嘗試分析碳酸氫氧鈾分解成氧化鈾的動力機制，因此將轉化率與反應時間關係帶入 JMA 方程式，JMA 方程式如下所示：

$$X = 1 - \exp(-rt^m) \quad (7)$$

其中 X 為轉化率，t 為反應溫度，m 為反應機制參數。將其線性化後可改寫成下式：

$$[\ln(-\ln(1-x)) = \ln(r) + m \ln(t) \quad (8)$$

將轉化率與反應時間代入(8)式後，計算結果如圖 7 所示。其直線斜率即為 m 值，本研究所得到的 m 值近似於 2.2，所以推測在此系統中碳酸氫氧鈾分解成氧化鈾的反應為成核、成長機制。其反應式如下所示：

$$(-\ln(1-x))^{1/2} = kt \quad (9)$$

將轉化率與反應時間的關係代入上式，可以得到不同溫度下的反應速率常數(結果如圖 8 所示)。利用反應速率常數與反應溫度代入 Arrhenius equation。方程式如下所示：

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (10)$$

即可得到反應活化能。而根據本研究結果，碳酸氫氧鈾分解生成氧化鈾的活化能為 84.1 kJ/mol。

五. 結論

本研究可在 130°C 的條件下，藉由調整溶液中氨水濃度以控制水熱後產物種類與形態。當 Z=0 時為單相碳酸氫氧鈾，Z=0.4 時為單相氧化鈾。所得到的粉體為碳酸氫氧鈾與氧化鈾的混合物。所得粉體的形態也隨著 Z 值的增加，由梭狀轉變成球狀粒子。

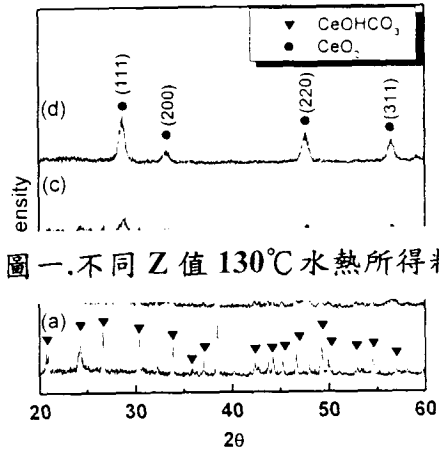
經由動力分析可以知道，由碳酸氫氧鈾轉變成氧化鈾的機制為成核成長機制，其反應活化能約為 84.1 kJ/mol。

六. 參考文獻

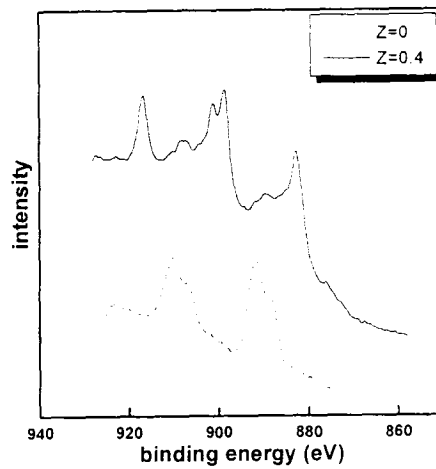
- [1] M. A. Martinez, Solid State Technology, 5 (1994) 26.

- [2] J. M. Steigerwald, S. P. Murarka, R. J. Gutmann, and D. J. Duguet, *Mater. Chem. and Phys.*, 41 (1995) 217.
- [3] R. DeJule Semiconductor International, 11 (1996) 88.
- [4] S. Sivaram, H. Bath, R. Legget, A. Maury, K. Monnig, and R. Tolles. *Solid State Technology*, 5 (1992) 87.
- [5] R. Jairath, H. Bath, S. Davies, M. Desai, K. Perry, and S. Sivaram, *SPIE*, 103 (1993) 2090.
- [6] J. M. Heintz and J. C. Bernier, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 1569.
- [7] Y. Du, M. Yashima, M. Kakihana, T. Koura and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 10 (1994) 2783.
- [8] E. Matijevic, *Pure Appl. Chem.*, 60, 10 (1988) 1479.
- [9] E. Matijevic, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 412.
- [10] X. Chu, W. I. Chung and L.D. Schmidt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 8 (1993) 2115.
- [11] N. B. Kirk and J. V. Wood, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 2171.
- [12] Y. C. Zhou, R. J. Phillips and J. A. Switzer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, (1995) 981.
- [13] H. C. Wang, C. H. Lu, *Mater. Res. Bull.* 1844 (2002) 1.
- [14] M. Hirano, E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 777.
- [15] P. L. Chen, I-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1577.
- [16] J. P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 301.
- [17] Y. A. Teterin, A. Y. Teterin, A. M. Lebedev, I. O. Utkin, *A. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 88-91 (1998) 275.

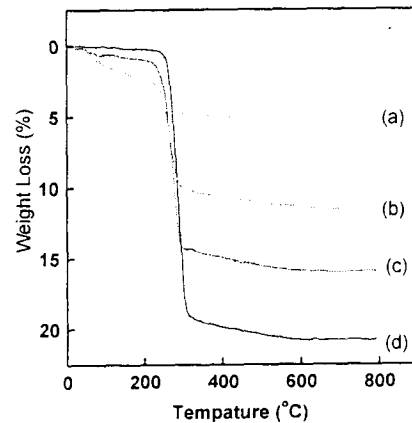
七.圖表說明



圖一.不同 Z 值 130°C 水熱所得粉體



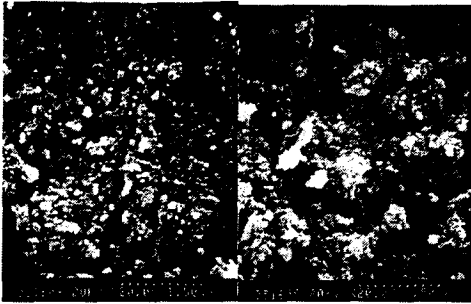
圖二.不同 Z 值 130°C 水熱所得粉體 XPS 分析圖



圖三.不同 Z 值 130°C 水熱所得粉體之 TG 分析圖。(a)Z=0.4, (b)Z=0.2, (c)Z=0.1, (d)Z=0



(a) (b)

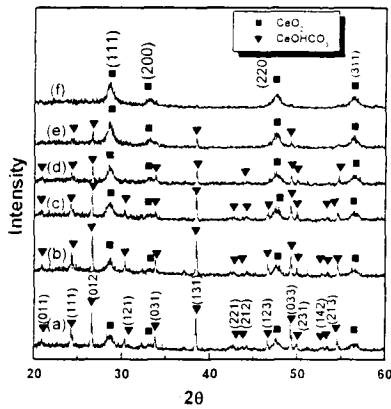


(c) (d)

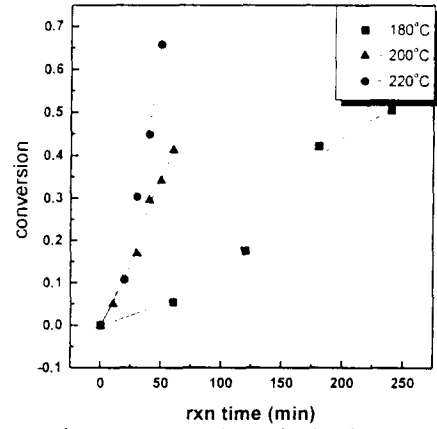
圖四.不同 Z 值 SEM 照片

(a) Z=0, (b)Z=0.1, (c)Z=0.3,(d)Z=0.4

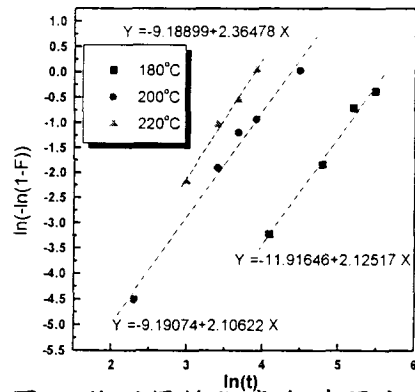
圖四.Z=0.1 以 230°C 煅燒反應



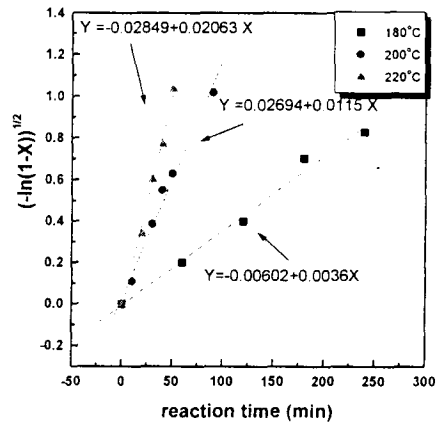
圖五. 不同 Z 值經 230°C 反應後 XRD 圖譜



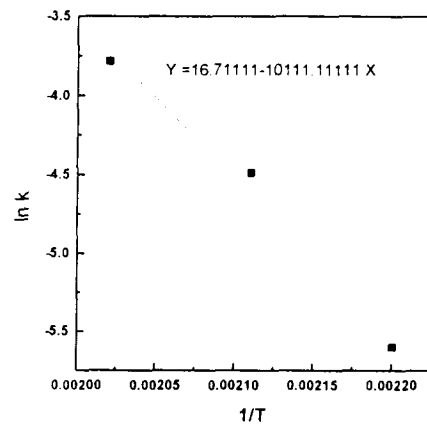
圖六.當 Z=0.1, 轉化率與時間關係圖



圖七.將所得轉化率與時間代入 JMA 方程式結果



圖八. 反應式與反應溫度關係圖



圖九. lnk 與 1/T 關係圖