POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Analyse de l'interface Cu/Téflon AF1600 par spectroscopie des photoélectrons rayons X
Title:

Auteur: Dan Popovici
Author:

Date: 1997

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Popovici, D. (1997). Analyse de l'interface Cu/Téflon AF1600 par spectroscopie des photoélectrons rayons X [Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/6830/
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: https://publications.polymtl.ca/6830/
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Michel Meunier
Advisors:

Programme: Unspecified
Program:

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ANALYSE DE L'INTERFACE Cu/TÉFLON AF1600 PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTOÉLECTRONS RAYONS X

DAN POPOVICI

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph. D.)
(GÉNIE PHYSIQUE)

Septembre 1997

© Dan Popovici, 1997.

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33024-9

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

ANALYSE DE L'INTERFACE Cu/TÉFLON AF1600 PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTOÉLECTRONS RAYONS X

présentée par: POPOVICI Dan
en vue de l'obtentation du diplôme de: Philosophiae Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. MARTINU Ludvik	Ph. D.	président-rapporteur
M. MEUNIER Michel	Ph. D.	membre et directeur de recherche
M. SACHER Edward	Ph. D.	membre et codirecteur de recherche
M. PAYNTER Royston	Ph. D.	membre
M. WEBB James B	Ph. D.	examinateur externe

À mes parents

REMERCIEMENTS

Mes sentiments de profonde gratitude se dirigent premièrement vers mon directeur de recherche, le Professeur M. Meunier. Son expérience dans le domaine de la croissance des couches minces a grandement influencé la compréhension des phénomènes physiques à l'interface, telles que l'interprétation de l'évolution des spectres XPS ou la diffusion du cuivre étudiée par résolution angulaire. Son optimisme et ses encouragements, lorsque les choses "ne tournaient pas rond", ont toujours contribué à maintenir une vraie atmosphère de recherche, ont raffermi ma ténacité de poursuivre les aspects plus détaillés de notre travail. J'aimerais profiter de cette opportunité pour le remercier profondément de son soutien permanent et de ses conseils avisés.

J'ai bénéficié également de la grande expérience et des vastes connaissances en matière de chimie de surface du Professeur E. Sacher. Son acharnement avéré pour soutenir ses idées originales, sa conception de la recherche scientifique et de la vie en général ont constitué pour moi une inspiration continuelle. Sans ses encouragements et sa persévérance de matérialiser notre travail en publications, la plupart de nos conclusions seraient restées enfermées en des rapports mensuels du Groupe de Recherche et Technologie de Couches Minces (GCM). Sa personnalité omniprésente a fortement influencé les directions fondamentales de notre recherche et je lui serai toujours reconnaissant pour sa contribution à ce travail.

J'aimerais aussi exprimer ma sincère gratitude au Professeur L. Martinu pour ses commentaires opportuns et ses interventions pertinentes lors des nos présentations. Son appui conséquent et sa bonne humeur ont été pour moi un soutien moral indubitable.

Je remercie également M. K. Shi, G. Czeremuszkin et J. E. Klemberg-Sapieha pour leurs participations actives et leurs commentaires dans de nombreuses discussions concernant la chimie et la caractérisation de l'interface.

Mes remerciements s'adresse aussi à J. Bertomeu, M. Suys, J. Calzavara et spécialement à R. Izquierdo pour leurs conseils et leur aide concernant le dépôt par MOCVD induit par laser excimère.

Je remercie également S. Poulin pour sa bonne volonté et son appui permanent lors des expériences de caractérisation XPS.

Des remerciements sont aussi adressés au personnel technique du département de Génie Physique de l'École Polytechnique, pour leurs conseils et leur aide technique.

J'aimerais aussi exprimer ma gratitude à R. Paynter (I.N.R.S.-Énergie et Matériaux) et J. Webb (N.R.C., Ottawa) pour leurs observations concernant le contenu de cette thèse.

Enfin, je remercie le *Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et Génie du Canada* et le *Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche* du Québec pour le financement de ce travail.

RÉSUMÉ

Dans les circuits microélectroniques, la vitesse des signaux électriques à travers des lignes d'interconnexion multicouches dépend du temps de délai R×C. Afin d'améliorer la vitesse de transmission pour microcircuits de l'avenir, l'industrie micro-électronique demande l'utilisation de métaux ayant une meilleure résistivité et d'isolants possédant une plus faible constante diélectrique. Le cuivre et les fluoropolymères sont des candidats intéressants qui peuvent remplacer la technologie Al/polyimide, présentement employée.

Notre choix de fluoropolymère est le Téflon AF1600, qui est un copolymère de PDD (perfluoro 2,2-diméthyl-1,3-dioxole) et de TFE (tetrafluorethylène) dans un proportion de 65% dioxole à 35% TFE. Ce contenu des anneaux dioxole implique une température de transition vitreuse relativement basse (T_g=160^{0}C), mais lui confère un caractère amorphe avec d'excellentes propriétés optiques (transmission dans la région visible et UV) et de solubilité en solvants perfluorinés. Les applications du Téflon AF1600 en micro-électronique sont reliées à ses propriétés diélectriques, particulièrement sa basse permittivité: κ=1.9 dans le domaine de 1MHz à 10GHz. D'autre part, la stabilité chimique des fluoropolymères est responsable pour sa faible adhérence aux dépôts métalliques d'où la nécessité d'une analyse des réactions à l'interface, pour mieux comprendre comment améliorer cette adhérence.

Dans ce travail, on présente une analyse détaillée de l'interface Cu/Téflon AF1600, par spectroscopie des photoélectrons rayons X (XPS), en vue d'avoir une meilleure compréhension des interactions à l'interface et de trouver des traitements menant à une bonne adhérence. Différentes méthodes de dépôt, comme l'évaporation, la pulvérisation et le dépôt chimique induit par laser, qui peuvent toutes être facilement appliquées en micro-électronique, ont été étudiées et comparées.

L'évaporation et la pulvérisation du cuivre ont été accomplies dans la chambre de préparation de notre VG ESCALAB 3 Mark II, afin de ne pas exposer les échantillons à l'atmosphère avant l'analyse XPS. L'épaisseur déposée correspondait à un dizaine de monocouches (30-40 Å) au maximum pour permettre l'étude de l'interface. *Le dépôt chimique* a été activé sélectivement par un laser excimère (KrF, 248nm) à partir d'un précurseur organométallique de Cu^{I}, (TMVS)Cu(hfac). Comme la majorité des β-diketonates, ce précurseur présente une bande d'absorption à 250nm due à une CTTM mécanisme (charge transfer to metal). Les molécules excitées par la radiation laser se dissocient rapidement et le fragment neutre Cu(hfac) reste adsorbé à la surface tandis que le TMVS est volatile. Une réaction bimoléculaire en phase condensée détermine la disproportionation du Cu^{I}(hfac) en Cu^{0} et $Cu^{II}(hfac)_2\uparrow$. Cette réaction complexe nécessite un transfert de charge entre les noyaux métalliques qui est catalysée par une surface électriquement riche. Nous avons montré, par spectroscopie d'absorption en UV et FTIR-photoacoustique, que même si la surface initiale du Téflon AF1600 est un bon isolant, l'irradiation laser intense cause une insaturation C=C, ce qui augmente la densité électrique à la surface.

La spectroscopie des photoélectrons rayons X (XPS), a été utilisée comme technique principale de caractérisation de surface et des *interactions* à l'interface. *i*) Pour l'évaporation et la pulvérisation, la perte de fluor et d'oxygène amène à une graphitisation et une réticulation des chaînes de carbone. L'extension des dommages, causés par le dépôt de cuivre, est plus élevée pour la pulvérisation due à la haute énergie des atomes incidents. Cette énergie est de deux ordres de grandeur supérieurs à l'énergie impliquée dans l'évaporation et est aussi responsable pour la réaction complète de Cu avec le F et C, observée dans les spectres de Cu $2p_{3/2}$. *ii*) Dans le cas de l'évaporation, la formation des liaisons Cu-C et le Cu^{0}, dans une proportion d'environ 50% a été aussi détectés à l'interface. *iii*) Pour le dépôt par laser MOCVD, nous avons établi la présence de Cu(hfac) résiduelle, Cu-C et Cu^{0} et leurs évolutions en fonction d'épaisseur ont montrés

une accumulation des carbures à l'interface. Cet effet est tout à fait encourageant parce qu'il améliore l'adhérence, grâce à une forte liaison Cu-C.

Pour les dépôts physiques (pulvérisation et évaporation) une analyse de diffusion métallique, par XPS à résolution angulaire, a montré la distribution du cuivre en fonction de la profondeur. Pour la pulvérisation cette distribution est uniforme. L'utilisation de la transformé de Laplace inverse nous a permis de déterminer le *profil de la concentration* relative de Cu, pour des échantillons recuits à différentes températures et de calculer *les coefficients de diffusion* pour l'interface Cu/Téflon AF1600. Une étude comparative avec l'interface Al/polyimide (Kapton) a montré que le cuivre diffuse plus vite, d'où la nécessité éventuelle d'utiliser des "barrières de diffusion". Pour les dépôts par laser MOCVD, en utilisant la microscopie à force atomique (AFM). on a démontré la formation d'une structure particulière de croissance en terrasses d'égales épaisseurs. Une simulation numérique a expliqué la présence de ces marches par la génération des ondes stationnaires dans le Téflon dues à une interférence entre la radiation cohérente incidente et l'onde reflétée sur le substrat de Si.

L'étude des interactions de l'interface entre le cuivre déposé sur le Téflon AF1600 par différentes techniques de métallisation nous a permis d'élucider quelques aspects reliés à la chimie de l'interface et la structure de couches. La présence des liaisons fortes Cu-C implique une meilleure adhérence et un prétraitement (plasma RF, rayons X ou laser excimère) est nécessaire pour augmenter la concentration superficielle des liaisons réactives.

ABSTRACT

The speed of electrical signals through the microelectronic multilevel interconnects depends of the delay time R×C. In order to improve the transmission speed of future microdevices, the microelectronics industry requires the use of metals having lower resistivities and insulators having lower permittivities. Copper and fluoropolymers are interesting candidates for the replacement of the presently used Al/polyimide technology.

As a representative fluoropolymer, we choose Teflon AF1600 which is a copolymer of PDD (perfluoro 2,2-dimethyl-1,3-dioxole) and TFE (tetrafluorethylene) in the ratio of 65% dioxole to 35% TFE. This dioxole ring content gives a relatively low glass transition temperature (T_g=160^{0}C), amorphous properties, excellent optical characteristics (good transmission in visible and UV range) and solubility in perfluorinated solvents. The microelectronics applications of Teflon AF1600 are related to the dielectric properties, particularly to its low permittivity: k=1.9 in the 1MHz to 10 GHz range. On the other hand, the chemical inertness of fluoropolymers is responsible for the poor adhesion at the metal/Teflon AF1600 interface implying the necessity to analyze the interfacial reactions, to better understanding how to increase this adhesion.

This thesis presents an X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of the Cu/Teflon AF1600 interface, in order to have a better understanding of those interfacial interactions leading to improved adhesion. Several deposition methods, such as evaporation, sputtering and laser-induced chemical deposition were analyzed and compared.

Evaporation and *sputtering* were performed in the preparation chamber of our VG ESCALAB 3 Mark II, in order to prevent air contamination prior to XPS analysis. The deposition thickness was the equivalent of about ten monolayers (30-40 Å) maximum to permit the study of the interface. *Chemical deposition* from an organometallic precursor of Cu^{I}, (TMVS)Cu(hfac), was selectively activated by an excimer laser (KrF, 248nm). As with the majority of β-diketonates, this precursor has an absorbtion peak at 250nm due to a CTTM (charge transfer to metal) mechanism. The excited molecule dissociates rapidly and the Cu(hfac) fragment remains physically adsorbed on the surface (TMVS is volatile). Cu^{I}(hfac) disproportionates into Cu^{0} and Cu^{II}(hfac)↑ by a bimolecular reaction. This is a complex reaction, based on a charge transfer between metallic nuclei which is catalyzed by electronically rich surfaces (using UV absorption spectroscopy and photoacoustic FTIR, we showed that the intense laser exposure causes an unsaturation (C=C) of the initial Teflon AF1600, increasing the electronic density at the surface).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used as the primary characterization technique of the different surfaces and interfaces. *i*) In the case of evaporation and sputtering, the loss of fluorine and oxygen atoms leads to graphitization and the crosslinking of carbon chains. The extent of damage caused by copper deposition is higher for sputter deposition because of the higher energies of the incidents atoms. This energy (two orders of magnitude higher than the energy involved in the evaporation) is also responsible for the total reaction of Cu with F and C. *ii*) In the case of evaporation, Cu^{0} and Cu-C bond formation, in a ratio of approximately 50%, was detected at the interface. *iii*) For laser MOCVD, we established the presence of Cu(hfac), Cu-C and Cu^{0} and their evolutions

as a function of coverage. This analysis showed carbide accumulation at the interface, which may improve the adhesion due to a strong Cu-C bond.

For the physical depositions (sputtering and evaporation), an angle-resolved XPS diffusion study showed the copper distribution as a function of depth. *i*) For sputter deposition, this distribution is uniform. *ii*) In the case of evaporation, we computed the *concentration profile* using the inverse Laplace transform. Several samples, annealed at different temperatures, were used to calculate the *diffusion coefficients* for the Cu/Teflon AF1600 interface. A comparative study with the Al/polyimide (Kapton) interface indicates that the copper diffuses faster, and may require diffusion barriers. For laser MOCVD deposition, we also showed, using atomic force microscopy (AFM), the formation of a particular structural growth: the formation of terraces of equal thickness. Numerical simulation indicates that the terraces are due to standing wave formation into the Teflon film (the incident coherent radiation interferes with the reflected wave).

The study of interactions at the interface between Teflon AF1600 and copper deposited by different metallization techniques permitted us to elucidate some aspects related to the chemistry and structure of the interface. The presence of the strong Cu-C bond may lead to an enhanced adhesion but a pretreatment (plasma RF, X-ray or excimer laser) is necessary to increase the surface concentration of reactive groups.

TABLE DES MATIÈRES

PAGE

Dédicace....IV

Remerciements....V

Résumé....VII

Abstract....X

Table des matières....XIII

Liste des tableaux....XVI

Liste des figures....XVII

Liste des abréviations....XIX

Liste des annexes....XXII

Introduction....1

Chapitre 1:

Dépôt de cuivre sur Téflon AF

1.1 Le cuivre....7

1.1.1 Propriétés du cuivre....7

1.1.2 Techniques de dépôt de cuivre....8

1.1.2.a Le précurseur de cuivre Cu^{I} 11

1.1.2.b Croissance des couches de cuivre par MOCVD 13

1.1.3 L'interface cuivre/isolant 20

1.2 Le Téflon AF1600 23

Chapitre 2:

Méthodes expérimentales de dépôt

2.1 Préparation des échantillons de Téflon AF1600 26

2.1.1 Dépôt du substrat de Téflon AF1600 26

2.1.2 Traitement thermique de la couche de Téflon AF1600 28

2.2 Méthodes de dépôt de cuivre 29

2.2.1 Dépôt par évaporation 31

2.2.2 Dépôt par pulvérisation cathodique 32

2.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur induit par laser excimère 34

Chapitre 3

Techniques d'analyse de surface

3.1 La spectroscopie des photoélectrons émise par la radiation X, XPS 41

3.1.1 Le principe de l'analyse XPS 41

3.2 La microscopie à force atomique, AFM 51

3.2.1 Le principe de la méthode de caractérisation par AFM 51

3.2.2 Le microscope à force atomique 53

Chapter 4

Résultats et discussions

4.1 Photodégradation de la surface de Téflon AF1600 pendant l'analyse XPS 56

4.2 Interactions chimiques à l'interface 76

4.2.1 Évaporation et pulvérisation....76
4.2.2 Dépôt induit par laser excimère....118
4.2.3 Comparaison entre différentes méthodes de dépôt....152
4.3 Structure physique de l'interface....177
4.3.1 Étude de la diffusion du cuivre....177
4.3.2 Morphologie des couches minces de Cu déposée par laser MOCVD....198

Conclusions....215

Références....220

LISTE DES TABLEAUX*

PAGE

1.1 Méthodes de dépôt du cuivre sur des différents substrats.....22

1.2 Propriétés physiques et chimiques du Téflon AF1600.....24

2.1 Caractéristiques du laser excimère LUMONIX TE-861S.....37

2.2 Conditions expérimentales de dépôt.....39

4.1 L'enthalpie de sublimation pour quelques éléments [97].....143

5.1 Synthèse comparative des résultats concernant le dépôt de cuivre.....194

* Les tableaux faisant partie des articles insérés dans la thèse et des annexes ne sont pas inclus dans cette liste.

LISTE DES FIGURES*

PAGE

1.1 La pression de vapeur du CupraSelect [34] 12

1.2 Structure chimique de CupraSelect: TMVS-Cu-hfac 12

1.3 Réaction bimoléculaire de disproportionation 14

1.4 Le schéma des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires 18

1.5 Courbes d'énergie potentielle Lennard-Jones 19

1.6 Structure chimique des monomères de PDD et TFE 23

1.7 Structure chimique du monomère de Téflon AF1600 23

1.8 La constante diélectrique, le facteur de dissipation à 22°C et le coefficient de transmission du Téflon AF1600 [23] 24

2.1 L'épaisseur de la couche de Téflon AF1600 en fonction de la vitesse de rotation [23] 27

* Les figures faisant partie des articles insérés dans la thèse et des annexes ne sont pas portées sur cette liste.

2.2 Schéma du système XPS: a) vue générale,
b) chambre de préparation.....30

2.3 L'évaporateur Waldrop&Grant [78,79].....31

2.4 Système de pulvérisation (canon d'ions d'Ar AG21).....33

2.5 Le montage expérimental.....35

2.6 Alignement du système optique.....39

3.1 Le facteur de sensibilité en fonction de Z [87].....47

3.2 Arrangement géométrique pour le calcule de $dI_{exp}(z, \theta)$.....49

3.3 Les forces atomiques en fonction de la distance entre
la pointe et l'échantillon.....51

3.4 Le microscope à force atomique, l'instrument [93].....52

4.1 La distribution normalisée de l'énergie cinétique des
différentes métaux pour une incidence perpendiculaire
du faisceau d'Ar^+ [98].....144

5.1 Photographie du dépôt induit par laser excimère
caracteristique pour la phase 3 de la croissance.....193

LISTE DES ABRÉVIATIONS

XPS	(X-ray photoelectron spectroscopy) spectroscopie des photoélectrons rayons X
ARXPS	(angle-resolved XPS), résolution angulaire XPS
AES	(Auger electron spectroscopy), spectroscopie des électrons Auger
SIMS	(secondary ion mass spectroscopy), spectroscopie de masse des ions secondaires
LEED	(low energy electron diffraction), diffraction par electrons lents
FTIR	(Fourier-transform infrared spectroscopy), spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier
AFM	(atomic force microscopy), microscopie à force atomique
RGA	(residual gas analyse), analyse des gaz résiduels
RBS	(Rutherford back scattering), rétrodiffusion Rutherford

TEM	(transmission electron microscopy), microscopie électronique à transmission
STM	(Scanning Tunneling Microscopy), microscopie à balayage à l'effet tunnel
MST	(microscratch-test), test de micro-rayure
DSC	(differential scanning calorimetry), calorimetrie à balayage différentiel
PVD	(physical vapor deposition), dépôt physique en phase vapeur
CVD	(chemical vapor deposition), dépôt chimique en phase vapeur
LCVD	(laser CVD), CVD induit par laser
LPCVD	(low presure CVD), CVD à basse pression
PECVD	(plasma-enhanced CVD), CVD induit par plasma
MOCVD	(metalorganic CVD), CVD à partir d'un organométallique
PDD	perfluoro-2,2-diméthyl-1,3-dioxole

TFE	tetrafluorethylène
TMVS-Cu-hfac	triméthylevinylsilane hexafluoroacétonate de cuivre I
BPDA-PDA	polyimide d'une certaine structure
BPDA-PPD	polyimide d'une certaine structure
PMDA-ODA	polyimide d'une certaine structure
PET	polyethylène terepthalate
CTTM	(charge transfer to metal) transfert de charge vers le métal
RF	(radio-frequency), radio-fréquence
UV(radiation)	radiation ultraviolette
LCAO	(linear combination of atomic orbitals), combination lineaire des orbitales atomiques
UHP	(ultra high purity), ultra-haute purité
ASF	(atomic sensitivity factor), facteur de sensibilité atomique
DRAM	(dynamic random access memory), mémoire dynamique d'acces alléatoire

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I.....227
ANNEXE II.....234

INTRODUCTION

La tendance générale à miniaturiser les composants microélectroniques et à confiner un grand nombre de circuits intégrés dans des volumes de plus en plus réduits a imposé le développement des structures intégrées multicouches. Dans la nouvelle "architecture" tridimensionnelle, les lignes d'interconnexion sont séparés par un matériau isolant, actuellement des polymères, comme des polyimides. Les propriétés électriques des matériaux utilisés, conducteurs, et isolants, déterminent une des plus importantes caractéristiques des circuits, ce qui est le temps de délai des signaux digitaux entre les composants actifs réalisés sur le dispositif. Présentement, il est bien établi que la vitesse d'ensemble pour un semi-conducteur à haute densité de circuits n'est plus limitée par la vitesse de commutation des transistors mais plutôt par le temps d'interconnexions [1,2]. Plus précisément, la résistance R des conducteurs et la capacité C des isolants déterminent la constante de temps ou temps de délai $\tau=R\times C$. La réduction de τ s'oppose donc à la miniaturisation ou à l'agrandissement des puces puisque des interconnexions plus longues ou possédant des sections réduites sont plus résistives tandis que des diélectriques plus minces possèdent une capacité plus élevée.

Dans les dispositifs micro-électroniques multicouches, les lignes métalliques d'interconnexion déposées sur un isolant doivent satisfaire à quelques conditions reliées à la fiabilité lors de la fabrication et pendant l'utilisation des microcircuits. L'adhérence interfaciale et la diffusion métallique sont parmi les paramètres les plus importants qu'il faut considérer pour les nouveaux matériaux. La différence entre les coefficients de dilatation thermique et/ou hygroscopique des différents

matériaux des couches et des sous-couches peut générer des tensions interfaciales suffisamment intenses pour détruire les circuits [3]. Une forte adhérence est alors nécessaire pour prévenir le bris des lignes de communication. Malgré les efforts des dernières années, les mécanismes qui déterminent l'adhérence à l'échelle microscopique restent peu connus. Cependant, il est généralement accepté que le mécanisme chimique est dominant, parce qu'une forte adhérence est toujours observée lorsqu'il y a des liaisons chimiques [4], d'où l'importance d'étudier les réactions chimiques à l'interface métal/substrat.

Les hautes températures utilisées pendant les différentes étapes technologiques de fabrication peuvent également provoquer un autre inconvénient. Une diffusion importante du métal affectera la stabilité à long terme du dispositif et parfois, les différentes couches métalliques vont même provoquer un court-circuit et endommager le circuit [5]. Une faible diffusion ou une barrière de diffusion prévient ce problème. Donc, les nouveaux métaux et polymères doivent former une interface caractérisée par une adhérence forte et une faible diffusion sous les conditions de fabrication des dispositifs micro-électroniques.

Le procédé de métallisation détermine aussi le facteur de remplissage (step coverage) qui devient important pour des dimensions sousmicroniques des circuits utilisés actuellement et qui sera critique pour les futurs dispositifs à haute densité [6]. Par conséquent, les procédés de dépôts chimiques, comme CVD (Chemical Vapor Deposition) ou LCVD (Laser CVD), sont plus attrayants que les procédés physiques, comme l'évaporation ou la pulvérisation, où la directivité des atomes ne permet pas un bon

remplissage pour des trous étroits avec un rapport hauteur : largeur élevé (5:1 pour certaines applications) [6,7].

Les matériaux considérés actuellement comme traditionnels sont l'aluminium (et ses alliages) et le dioxyde de silicium (SiO_2)[8-10,11]. Cependant, les polyimides (BPDA-PDA [9,12,13], PMDA-ODA [13] et BPDA-PPD [14] sont également utilisés comme isolants ILD (interlayer dielectric). En ce qui concerne les matériaux non-organiques, seulement l'hydrosilsesquioxide (HSQ) et le SiO_2 fluoriné (FSG) ont été intégrés dans les structures multicouches, en 1995 [10]. Leurs limites principales commencent à affecter les performances des nouvelles générations des circuits ayant des dimensions inférieures à 0.25µm. La conductivité relativement faible de l'aluminium et la haute permittivité de SiO_2 (3.9-4.2) [15] et même des différents polyimides (≈2.5-3), déterminent une constante de délai inadéquate pour les futures générations [16]. De plus, l'aluminium a un point de fusion peu élevé (660^{0}C [17]) ainsi que de faibles caractéristiques d'électromigration qui dépendent de la distribution et l'orientation des grains [18].

De nouveaux matériaux sont donc nécessaires pour les futures générations de circuits micro-électroniques afin de préserver ou même d'améliorer les vitesses des signaux électriques. Le tableau suivant présente quelques métaux, isolants et leurs principales caractéristiques qui ont été proposées et étudiées pour remplacer la technologie basée sur Al/SiO_2* [19,20].

---

*De nouveaux ILD, ayant une structure poreuse, comme les nanogels, aerogels, xerogels [10] ont été récemment développés. Leurs structure poreuse et friable ne correspond pas, présentement, aux besoins actuels des circuits intégrés.

MÉTAUX	ρ(μΩcm)	ISOLANTS	*k*
Al	2.66	Polyimidesiloxane	2.6-2.7
W	5.65	Polyimide	2.2-2.7
Au	2.35	Parylene-N	2.6-2.8
Ag	1.59	Parylene-F	2.3-2.4
Cu	1.67	Fluoropolymères (Téflon AF)	1.9-2.0

Le cuivre et les fluoropolymères sont actuellement les candidats les plus intéressants pour remplacer les dispositifs Al/polyimides [3].

- Le cuivre a une conductivité de $1.67 \mu\Omega/cm^2$, presque deux fois supérieure à celle de l'aluminium et cinq fois à celle du tungstène. En outre, sa résistance à l'électromigration est deux ordres de grandeur supérieure à celle d'aluminium [21]. Cependant, la diffusion élevée du cuivre déposé sur le silicium à 400^0C [22] et sa susceptibilité à l'oxydation (il n'y a pas d'auto-passivation, comme dans le cas d'Al) soulèvent des questions sur son avenir dans l'industrie micro-électronique.
- Les fluoropolymères amorphes, comme le Téflon AF, ont été développés pour améliorer leurs solubilités sans renoncer à leur faibles permittivités relatives d'environ 1.9 [23]. Toutefois, l'inactivité chimique notoire des Téflons détermine une faible adhérence à l'interface métal/polymère en limitant ainsi leurs applications. Le Téflon AF1600 est un copolymère ayant deux anneaux dioxoles et un groupe tétrafluoréthylène par unité répétée. La présence des atomes d'oxygène pourrait améliorer la réactivité chimique du Téflon AF1600, favorisant des réactions à l'interface.

Le système cuivre-Téflon AF constitue actuellement une des plus intéressantes combinaisons pour l'avenir de l'industrie micro-électronique. Cependant, la faible adhérence interfaciale demande une étude des interactions chimiques à l'interface afin de déterminer les traitements nécessaires pour augmenter cette adhérence. La possibilité de diffusion, qui peut réduire la stabilité électrique des circuits, exige aussi une analyse détaillée pour décider si des barrières de diffusion seront requises.

Notre objectif est l'étude des phénomènes chimiques (formation des nouvelles liaisons et réactions) et physiques (diffusion et morphologie) à l'interface cuivre/Téflon AF1600 en vue d'améliorer l'adhérence métal/polymère. Différentes méthodes de dépôt, décrites au chapitre 2, telles que l'évaporation, la pulvérisation ou le MOCVD activé par laser excimère à partir de Cu(hfac)(TMVS), ont été utilisées pour déterminer l'interaction à l'interface en fonction des conditions de croissance. Au chapitre 3, on discute des differentes techniques d'analyse de surface. L'interface et la surface métallique ont été caractérisées principalement par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) et aussi par une gamme d'autres méthodes d'analyse, notamment la spectroscopie UV, la spectroscopie photoacoustique FTIR-PAS, la microscopie à force atomique (AFM), l'analyse des gaz résiduels (RGA).

Au chapitre 4, nous présentons l'ensemble des résultats et leurs discussions sous la forme de huit articles déjà publiés ou que le seront prochainement. L'évaporation et la pulvérisation présentent des caractéristiques similaires. Les pertes du fluor et de l'oxygène causent une graphitisation-réticulation des chaînes de carbone. Le cuivre interagit avec le Téflon AF1600 pour former des liaisons Cu-C. Le cuivre métallique a été détecté seulement dans le cas de l'évaporation tandis que, dans le cas de la pulvérisation, les

atomes incidentes, ayant une forte énergie cinétique, interagissent en totalité avec la formation des carbures et fluorures de cuivre. Dans le cas de la croissance MOCVD activée par laser excimère la couche de cuivre contient une concentration importante d'impuretés de C, F et O. Nous avons découvert que la structure de la couche est en forme de terrasses, dues à l'interaction entre la radiation laser et la surface du Téflon (présentant des irrégularités d'épaisseur). Le cuivre métallique se dépose eventuellement au-dessus de cette couche intermédiaire après seulement un grand nombre d'impulsions laser.

L'adhérence entre le cuivre et le Téflon AF1600 *non traité* préalablement est faible, d'où la nécessité de modifier la surface du polymère avant le dépôt, comme, par exemple, le traitement par plasma RF [37].

L'analyse par résolution angulaire XPS (ARXPS) a montré que les coefficients de diffusion du cuivre dans le Téflon AF1600 sont plus élevés que ceux de l'Al dans la multicouche Al/polyimide présentement utilisée, et acceptée sans barrière de diffusion. L'interface Cu/Téflon AF1600 requière donc une barrière de diffusion afin d'éviter un problème de fiabilité à long terme.

CHAPITRE 1
DÉPÔT DU CUIVRE SUR LE TÉFLON AF

Ce chapitre présente une revue critique de la littérature scientifique concernant le dépôt du cuivre sur plusieurs types de substrats, incluant les fluoropolymères tels que les Téflons. Les propriétés des principaux matériaux, comme le cuivre, le Téflon AF1600 et Cu(hfac)(TMVS) sont discutées en détail. Quelques aspects concernant les techniques de dépôt du cuivre et les interfaces métal/fluoropolymère sont présentés par la suite, afin d'expliquer les caractéristiques des couches déposées.

1.1 Le cuivre

Cette sous-section présente les propriétés du cuivre, vu comme métal d'interconnexion en micro-électronique, les méthodes usuelles de dépôt et quelques aspects reliés aux interfaces cuivre/substrat.

1.1.1 Propriétés du cuivre

Le Cu^0, le 29-ième élément du tableau périodique, a la configuration électronique: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Bien qu'on peut prévoir de cette configuration, que la chimie du cuivre serait similaire aux métaux alcalins, une telle comparaison superficielle est dangereuse parce qu'elle néglige le fait que l'orbitale complète *3d* protège moins l'électron *4s* contre les forces attractives du noyaux qu'une orbitale complète *p*. Il en résulte que l'électron *s* est plus fortement lié, ce qui explique le haut potentiel d'ionisation (deux fois celle du potassium) et un rayon ionique inférieur (r_{Cu^+}=0.93Å, r_{K^+}=1.33Å) [24].

En dépit de ses excellentes caractéristiques de conductivité électrique et d'électromigration, le cuivre n'est pas très utilisé dans les circuits intégrés sur silicium à cause de:

1) son large coefficient de diffusion[1] ($D_{0,Cu/Si}=4.7\times10^{-3}$ cm^2/s, $Q_{Cu/Si}=0.43$ eV; $D_{0,Al/Si}=0.5\times10^{-3}$ cm^2/s $Q_{Al/Si}=3.0$ eV) [25].

2) la formation des niveaux profonds dans le silicium (niveaux accepteurs à 0.52 eV par rapport à la bande de valence) [26].

3) sa réactivité avec l'oxygène, l'humidité et avec les milieux acides; il faut donc protéger les surfaces gravées pour les opérations suivantes.

Pour les dispositifs multicouches, en utilisant la troisième dimension, on peut éviter l'utilisation des interconnexions de cuivre à proximité du silicium, donc on élimine son effet sur les dispositifs actifs [27].

Le cuivre peut se trouver dans l'état métallique, comme Cu^0, ou dans les états d'oxydation +1 ou +2, comme Cu^I et Cu^{II}. La stabilité relative entre les états d'oxydation 0, +1 et +2 est très sensible à l'environnement [24] et elle est responsable pour la réaction de disproportionalité:

$$2Cu^I \Leftrightarrow Cu^{II} + Cu^0$$

utilisée dans la métallisation par MOCVD.

1.1.2 Techniques de dépôt de cuivre

En général, il y a trois étapes de base afin de réaliser un dépôt: 1) la génération de l'espèce du dépôt, 2) le transport de cette espèce de la source vers le substrat et 3) le dépôt sur le substrat.

---

[1] Le coefficient de diffusion, $D=D_0\exp(-Q/kT)$

Si toutes ces étapes se produisent sans la participation des réactions chimiques on peut classifier le dépôt comme *dépôt physique en phase vapeur*, (PVD). Si une réaction chimique contrôle le procédé, il s'appelle *dépôt chimique en phase vapeur*, (CVD). Finalement, le *dépôt électrochimique* est réalisé dans une solution (bain électrochimique) et il est induit par: 1) un courant électrique ("electroplating") ou 2) la réduction chimique des ions métalliques qui sont neutralisés par les électrons d'un agent réducteur présent dans la bain ("electroless") [27]. Les méthodes physiques (PVD) comprennent: 1) l'évaporation, en utilisant un filament, ou un canon électronique, 2) la pulvérisation ou la pulvérisation réactive, 3) l'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) et 4) l'implantation ionique. Les techniques CVD sont, en général, classifiées en: 1) CVD à basse pression (low pressure CVD, LPCVD), 2) CVD induite par plasma (plasma enhanced CVD, PECVD), CVD activé par laser (laser CVD, LCVD) et CVD à partir d'un précurseur organo-métallique (metalorganic CVD, MOCVD).

En micro-électronique, les techniques de dépôt de cuivre les plus utilisées sont les procédés physiques suivis d'un recuit afin de couvrir les trous très étroits et le MOCVD. Dans les dernieres années les méthodes chimiques CVD ont constitué un sujet de recherche actif dans de nombreux laboratoires industriels et universitaires. Des résultats remarquables ont été obtenus au Conseil Nationale de Recherche Canada (CNRC) par J. B. Webb et ses collaborateurs [70]. Le CVD à partir d'un organométallique de Cu^{I}, Cu(hfac)TMVS était employé pour déposer des couches de cuivre sur un substrat de SiO_2, fabriqué par PECVD. Un dépôt sélectif a été réalisé, pour des courtes périodes, utilisant la passivation *in situ* avec diclorméthylsilane (DCDMS). À l'École Polytechnique, les études

conduites par L. Martinu et M. R. Wertheimer se sont portées sur l'adhérence du cuivre déposé par évaporation sur des fluoropolymères traités par plasma [28,29]. Des couches minces de cuivre déposées sur les Téflons PFA et FEP ont été analysées par XPS. Ils ont trouvé que l'adhérence à l'interface cuivre/polymère s'améliore par un traitement plasma de certains gaz. Le plus efficace est le plasma d'azote; l'ordre de l'efficacité est $N_2>O_2>(N_2+H_2)>(O_2+H_2)>H_2$. Le nettoyage de la surface et la formation des liaison chimiques, après la perte de fluor, peut expliquer une augmentation d'environ 3 fois la force critique d'enlèvement (le micro-scratch test (MST) a été employé pour tester l'adhérence).

L'étude initiale des dépôts réalisés par MOCVD et MOCVD induit par laser excimère à partir des précurseurs organométalliques de Cu^{II} et Cu^{I} sur TiN a été réalisée par M. Suys et J. Bertomeu sous la direction de M. Meunier et E. Sacher [30]. Ils ont montré que les précurseurs de Cu^{II}, comme $Cu(hfac)_2$ ou $Cu(hmac)_2$ donnent des couches minces et peu uniformes qui contiennent beaucoup d'impuretés à la surface. Une forte absorption des ligands (hfac) et (hmac) est responsable de l'incorporation de carbone lors du dépôt. Par contre, les couches déposées à partir du précurseur de Cu^{I}, Cu(hfac) (TMVS), sont nettement plus pures (80% de Cu, 15% de C et 5% de F). La résistivité initiale de ces films était de 41$\mu\Omega$ cm. J. Bertomeu a montré également que cette résistivité peut être améliorée par un recuit à 400^0C. Après une heure de chauffage et un refroidissement lent à la température de la pièce, on a observé une modification structurale de la morphologie de la couche, tandis que la résistivité a diminué jusqu'à 3.9$\mu\Omega$ cm [31]. Ils ont montré également la possibilité d'obtenir des couches contenant du cuivre sur des fluoropoymères, en particulier sur Téflon PFA.

1.1.2.a Le précurseur de cuivre Cu^I

Les précurseurs organométalliques sont des substances chimiques complexes développées spécialement pour les procédés de métallisation. Dans le cas du cuivre, qui forme plusieurs complexes de coordination avec différents ligands, les plus utilisés sont les organometalliques de Cu^{II} et Cu^I. À l'École Polytechnique, les recherches sur les dépôts de cuivre ont débutées avec un précurseur organométallique de Cu^{II}, qui était le Cu $(hfac)_2$ [32]. Dans ce travail, on étudie l'utilisation d'un précurseur de Cu^I, le TMVS-Cu-hfac (hexafluoroacetylacetonate triméthylvinylsilane de cuivre), qui comporte les avantages suivants:

-l'état d'oxydation de l'ion central est plus proche à celui de Cu^0, donc il serait plus facile de le réduire au cuivre métallique;

-la métallisation se produit sans avoir besoin d'un co-réactant d'hydrogène, H_2.

Ce précurseur a été développé dans les années 1990-1991 par la compagnie Schumacher (J. Norman et al.[33]), sous le nom CupraSelect, pour les applications micro-électroniques. Quelques propriétés physiques du TMVS-Cu-hfac, sa structure et ses caractéristiques chimiques d'intérêt pour le MOCVD de cuivre sont présentées.

- **Propriétés physiques.** À la température de la pièce, le CupraSelect est un liquide jaunâtre, qui se décompose rapidement dans l'atmosphère [34]. La pression de vapeur en fonction de la température est illustrée sur la figure 1.1.

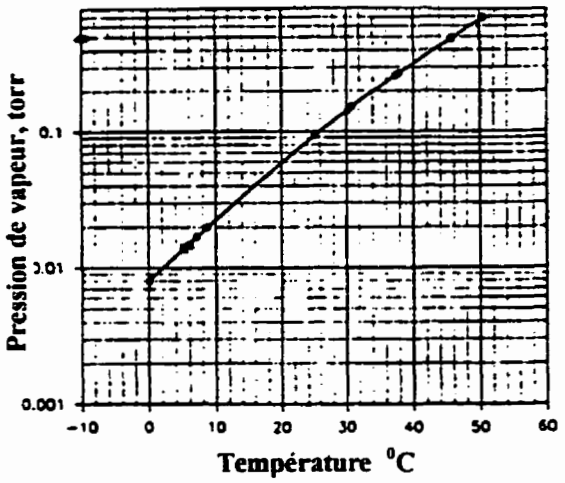


Figure 1.1 La pression de vapeur du CupraSelect [34].

- **La structure et les propriétés chimiques.** La structure chimique du TMVS-Cu-hfac est présentée sur la figure 1.2.

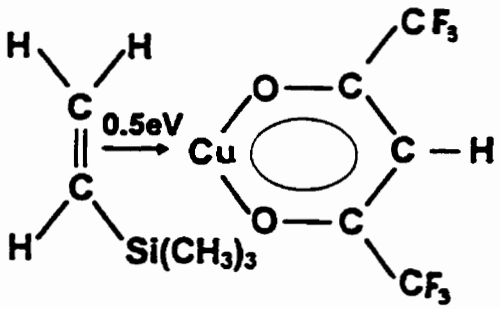


Figure 1.2 Structure chimique de CupraSelect TMVS-Cu-hfac.

On observe que l'ion métallique Cu^{+} est relié au $hfac^{-}$ par des liaisons partiellement ioniques. À son tour, le groupe neutre Cu-hfac est relié par coordination au ligand $TMVS^{0}$ qui est un acide de Lewis. L'énergie de liaison est relativement faible, de l'ordre

12kcal/mol≈0.5eV [35], ce qui permet une décomposition efficace au niveau du ligand par irradiation excimère (148kcal/mol≈6.4eV et 115.3kcal/mol≈5.0eV pour les radiations de 193nm et 248nm, respectivement). Dans ce travail, nous avons utilisé surtout la radiation de 248nm (KrF) puisque l'absorption dans l'UV du TMVS-Cu-hfac présente une large bande dans la région 250nm. Cette bande est attribuée à un transfert de charge de l'oxygène (orbitale hybride de liaison σ, ou une orbitale neutre n), appartenant à l'hfac, vers une orbitale du cuivre [36-38]. Un transfert inverse de charge $Cu \rightarrow \sigma^*$ devrait compenser en même temps l'électronegativité du métal.
La chimie particulière du cuivre, constitue la base de la réduction du $Cu^I \rightarrow Cu^0$ par une réaction de disproportionalité:

$$2Cu^I \Leftrightarrow Cu^{II} + Cu^0$$

Dans la phase condensée, où l'interaction entre les ions de cuivre et le substrat est principalement électrostatique, l'équilibre de cette réaction de disproportionalité est "poussée" vers le réactant [39].

1.1.2.b Croissance des couches de cuivre par MOCVD

Cette partie présente des aspects généraux concernant deux types de MOCVD utilisés dans l'industrie micro-électronique: le CVD standard, basé sur l'excitation pyrolytique et le CVD activé par laser, dont l'excitation est photolytique.

Le MOCVD conventionnel

Deux types de précurseurs organométalliques ont été principalement employés lors des dernières années afin de déposer des couches de

cuivre sur des différents substrats. Les précurseurs de Cu^{II}, utilisés dès l'année 1965 (Van Hemert réalisaient pour la première fois un CVD de cuivre,[40]), commencent à être remplacés largement par les organométalliques de Cu^{I} commercialement disponibles au cours des dernières années. Ces précurseurs, dont le Cu^{I}(hfac)(TMVS) et un exemple le plus représentatif, possèdent des caractéristiques plus performantes pour les procédés de métallisation en micro-électronique. J. A. T. Norman et al. ont démontré que le CupraSelect, le nom commercial du Cu(hfac)(TMVS), peut se décomposer thermiquement à des températures aussi basses que $120^{0}C$ par une réaction bimoléculaire de disproportionation. Cette réaction est montrée schématiquement sur la figure 1.3.

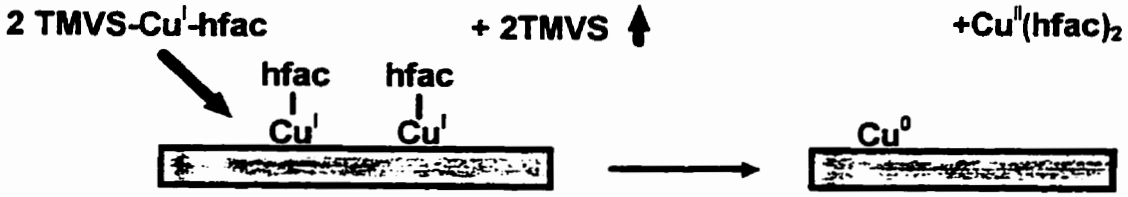


Figure 1.3 Réaction bimoléculaire de disproportionation.

Par rapport à la réaction impliquée dans la croissance à partir des précurseurs de Cu^{II}, la réaction bimoléculaire de disproportionation a l'avantage de se produire à une faible température et de ne pas nécessiter des gaz réducteurs, tel que l'hydrogène [41]. De plus, le ligand TMVS désorbe rapidement de la surface, ce qui laisse plus de sites d'adsorption accessibles, favorisant la réaction bimoléculaire [42]. Afin d'éviter les étapes compliquées de photolithographie, une croissance sélective est demandée par l'industrie micro-électronique.

V. M. Donnelly et M. E. Gross ont montré que cette sélectivité est due à l'interaction du précurseur avec le substrat, affectant la mobilité du Cu(hfac) adsorbé à la surface. Ainsi, la réaction *bimoléculaire* peut être ralentie, ou même complètement inhibée, à l'étape de germination. D'autres auteurs [43,44] ont bien montré que la sélectivité est fortement dépendante de la qualité de la surface, ce qui est un désavantage majeur pour un procédé de fabrication industriel. Le MOCVD activé par laser, où la radiation UV émise d'un laser contrôle sélectivement des réactions photochimiques, a été donc proposé comme alternative.

Le MOCVD induit par laser

Les lasers constituent des sources d'excitation utilisés pour induire les dépôts métalliques. Le mécanisme de l'excitation n'est pas toujours très claire parce qu'il est difficile de distinguer entre l'effet photolytique ou pyrolytique qui induisent les réactions* . Cependant, dans notre cas, l'absorption très faible du Téflon AF1600 à la longueur d'onde 248nm, ne permet pas que le substrat atteigne la température d'un CVD thermique (température de la pièce, mesurée à l'aide d'un thermocouple bimétallique) et donc le mécanisme est prépondérant photolytique.

La croissance chimique à partir d'un précurseur organométallique en phase de vapeur activée par la radiation U.V. émise par un laser est un procédé photochimique très complexe, qui n'a pas été complètement élucidé. Le point de vue générale est que le

* La radiation de 351nm du laser d'ions d'Ar^+ a été délibérément utilisée afin d'activer *pyrolytiquement* la croissance du Cu par écriture directe sur silicium et polyimide[45,46]

mécanisme de métallisation se fait à la suite des réactions dont les plus importantes sont les suivantes [47]:

-adsorption des macromolécules à la surface du substrat:

$$\text{TMVS-Cu-hfac (gaz)} \rightarrow \text{TMVS-Cu-hfac (adsorbé)}$$

-excitation des molécules adsorbées dans la phase condensée par l'absorption de l'énergie photonique de la radiation laser:

$$\text{TMVS-Cu-hfac (adsorbé)} + h\nu(\text{UV}) \rightarrow \text{TMVS-Cu-hfac}^{*};$$

-désexcitation non-radiative des molécules excitées suivie de la scission de ces macromolécules en deux fragments neutres:

$$\text{TMVS-Cu-hfac}^{*} \rightarrow \text{Cu-hfac} + \text{TMVS}\uparrow;$$

-disproportionation du Cu^{I}-hfac adsorbé à la surface:

$$2Cu^{I}\text{-hfac} \Leftrightarrow Cu^{0}\downarrow + Cu^{II}\text{-hfac}_{2}\uparrow.$$

Donc, les produits finaux sont le cuivre métallique et le Cu-hfac. Le dernier groupe introduit des impuretés de carbone, d'oxygène, de fluor et d'hydrogène. La réaction de disproportionation est catalysée par la présence des "sites" électriques à la surface [48,49]; donc, la pureté chimique de la couche de cuivre, qui est reliée à l'efficacité de cette réaction, dépend de la densité électronique de la surface.

Ces étapes "microscopiques" déterminent un taux global de croissance qui, pour une pression et une température donnée dépend linéarement de l'intensité du laser [50].

- **Adsorption et réaction chimique à la surface** constitue la première étape de la métallisation. La cinétique des réactions chimiques à l'interface est différente de celles de la phase gazeuse parce que les énergies supplémentaires de surface interviennent dans la thermodynamique de ces processus [51-53].

- **L'excitation par irradiation laser.** L'absorption de la radiation UV excite les molécules sur les niveaux électroniques supérieurs (en général sur un niveau de vibration $v \neq 0$) d'où elles se désexcitent rapidement (niveaux de vibration et de rotation rapprochés) vers le plus bas niveau de vibration $v=0$ [54]. Cet état est un singulet ou un triplet toujours excité mais avec un temps de vie suffisamment long pour permettre une réaction photochimique (décomposition, recombinaison, etc. [54]). Les énergies d'absorption pour les molécules dépendent de la structure des niveaux énergétiques des orbitales hybrides; ces niveaux sont générés par la superposition pondérée des orbitales atomiques. La théorie LCAO-MO de Hückel calcule, avec une excellente approximation, les fonctions d'onde qui se combinent, les facteurs de pondération et les énergies des niveaux hybrides utilisant les propriétés de symétrie de groupe de la molécule considérée.

  Les spectres d'absorption des cétonates symétriques des métaux de transition ont des caractéristiques similaires pour différents ligands [37]. Dans la région de l'ultraviolet, ils présentent trois bandes d'absorption aux environs 210nm, 250nm et 310nm [33,36,38,55]. Cette ressemblance expérimentale indique que le ligand est faiblement impliqué dans les transitions de ces bandes qui peuvent être expliquées par la symétrie C_{2v}. du groupe métal-cétone. Un

exemple de la structure des niveaux énergétiques des orbitales calculées par la Théorie des Orbitales Moléculaires [56] est présenté sur la figure 1.4. Celle-ci montre également la transition impliquée dans l'absorption de la radiation d'excitation laser 248nm.

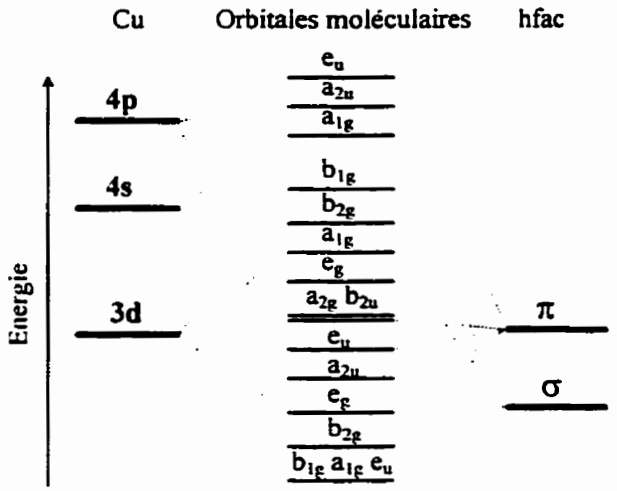


Figure 1.4 Le schéma des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires.

Elle est attribuée à un transfert de charge ligand (n de l'oxygène)→métal(d_{xy} du cuivre), CTTM [36,38,55], accompagné d'une rétro-liaison, pour compenser l'électronegativité du métal.

- **La décomposition du précurseur TMVS-Cu-hfac** est provoquée par l'excitation moléculaire induite par l'absorption de la radiation laser à 248nm. Les molécules au plus bas niveau de l'état excité (v=0) peuvent perdre leur énergie supplémentaire selon plusieurs voies de désexcitation [57]. La plus importante pour le procédé de dépôt est la désexcitation non-radiative par décomposition où les molécules excitées retournent vers les états fondamentaux ou des

composants individuels situés aux niveaux rapprochés (autodissociation), comme l'explique la figure 1.5.

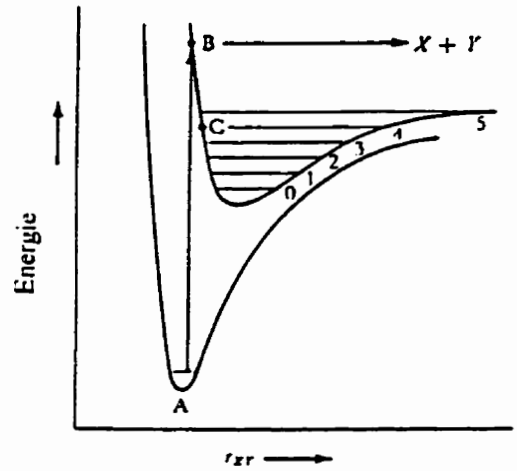


Figure 1.5 Courbes d'énergie potentielle Lennard-Jones: état fondamental et état excité, excitation photolytique et chemin de désexcitation par dissociation chimique.

Après la scission des molécules initiales, le fragment Cu-hfac interagit chimiquement pour former le dépôt. Donc, pour comprendre la structure électronique du Cu-hfac, il faut analyser la liaison chimique entre les deux groupes neutres, TMVS et ($Cu^{\cdot}$-hfac). Cette liaison posséde un caractère de coordination, les orbitales vides "d" de cuivre étant occupées par une *paire* d'électrons π de TMVS. La rétro-liaison ("back-bonding") métal$\rightarrow\pi^{*}$ accompagne certainement la liaison de coordination. La scission de la molécule nécessite un réarrangement électronique. Les produits de dissociation étant toujours neutres, le TMVS garde ses électrons π tandis que le groupe Cu-hfac a des orbitales "d" vides. Pour former des liaisons chimiques de coordination à la surface il faut que

le système adsorbant ait des atomes ou des groupes donneurs de *paires* d'électrons [57,58].

- **La réaction de disproportionalité.** La réduction de Cu-hfac en cuivre métallique par une réaction bimoléculaire de disproportionalité est la dernière étape du dépôt par CVD laser. Le caractère bimoléculaire implique que les groupes Cu-hfac restent à la surface un temps suffisamment long (seuil de réaction) pour interagir [38]. Puisque seulement les surfaces riches en électrons peuvent stabiliser l'intermédiaire Cu-hfac [59], des couches de Cu^0 de haute pureté sont généralement déposées sur des sous-couches métalliques comme Ag, Ti, etc. Pour les semi-conducteurs et les isolants, la couche déposée est un mélange de Cu^0 et de Cu-hfac dans une proportion qui dépend de l'efficacité de la sous-couche de soutenir la réaction de disproportionalité.

1.1.3 L'interface cuivre/isolant

L'adhérence et la diffusion sont les aspects les plus importants pour l'industrie micro-électronique concernant l'interface Cu/polymère.

- Pour les applications de couches minces métalliques en micro-électronique, l'interface est particulièrement importante afin d'assurer une fiabilité satisfaisante des circuits. On dit qu'un film adhère *bien* à un substrat si l'interface film/substrat n'est pas affectée physiquement pendant les étapes de fabrication ou lors de l'utilisation du circuit [60]. D'un point de vue général, l'adhérence est une mesure de toutes les forces interatomiques présentes à l'interface. L'adhérence du cuivre sur

les isolants est considérée faible (comme dans le cas de Au ou W) parce que le Cu ne peut pas réagir facilement avec ces substrats pour former des liaisons chimiques. Quelques méthodes utilisées pour améliorer cette adhérence sont: 1) l'utilisation des promoteurs d'adhérence à base de Ti (Ti, TiW ou TiN) qui réagissent fortement avec l'oxygène, l'azote, le carbone et beaucoup d'autres éléments, 2) l'augmentation de la température de dépôt, et 3) le prétraitement de surface (le plasma, la pulvérisation, l'implantation ionique, etc.) [27].

- Une faible diffusion est nécessaire pour la stabilité électrique des microcircuits. Plusieurs études ont été déjà rapportées sur le sujet de la diffusion du cuivre dans certains polymères (PET, polyimide comme PMDA-ODA, Téflon PTFE). Les techniques de caractérisation de surfaces ont été la rétrodiffusion Rutherford (Rutherford Back Scattering - RBS) pour déterminer le profil de concentration et les coefficients de diffusion et la microscopie électronique à transmission (Transmission Electron Microscopy, TEM), pour la structure morphologique. La distribution de la concentration du Cu indique un profil avec un maximum en dessous de la surface, tandis que la microscopie électronique montre la formation des agrégats de cuivre presque sphériques, ayant un diamètre entre 10 et 100 nm. À partir d'études plus détaillées, les auteurs [61-67] ont trouvé que: 1) aux basses températures, le cuivre reste à la surface du polymère sans diffuser, 2) aux plus hautes températures, le cuivre diffuse sous la surface du polymère formant des agrégats; les dimensions de ces agrégats augmentent avec la température du dépôt, 3) après leur formation, les agrégats de cuivre restent immobiles et ne diffusent plus, 4) la petite fraction d'atomes de cuivre qui ne forment pas d'agrégats diffusent normalement et forment la queue de la distribution de

concentration, jusqu'à ce que ces atomes aussi forment des agrégats. La formation des agrégats est expliquée par la haute énergie de cohésion du cuivre; les atomes de cuivre diffusent dans le polymère où ils peuvent se rencontrer et précipiter [62].

Le tableau 1.1 résume quelques méthodes de dépôt du cuivre sur des différents substrats et les caractéristiques les plus importantes de leurs interfaces.

Tableau 1.1 Méthodes de dépôt du cuivre sur des differents substrats.

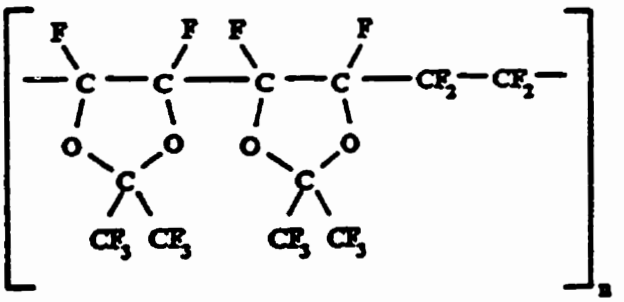
Méthode de dépôt	Substrat	L'analyse de l'interface	Ref
	PET	RBS-haute diffusion ("buried layer")	61
	polyimide	TEM-agrégats sphériques	62
	Upilex, Kapton, Téflon (PTEF)	RBS-haute diffusion	63
ÉVAPORATION	Kapton	RBS, TEM-formation des agrégats qui immergent pour $T>T_g$	64
PULVÉRISATION	Si SiO_2	bon taux de dépôt bonne résistance électrique de la couche	68 69
hfacCu^ITMVS	SiO_2	XPS-adhérence dépendante de l'état de la surface	70
CVD Cu(hfac)COD	Ag	XPS-bonne adhérence	71
hfacCu^ITMVS	sapphire	Auger-adhérence faible	72
LCVD (laser Ar) Cu$(hfac)_2$	Si, SiO_2	DSC	73

1.2 Le Téflon AF1600

Le Téflon AF1600 fait partie de la famille des fluoropolymères amorphes Téflon AF [23], spécialement conçu pour des applications en micro-électronique. Il est un copolymère de PDD (perfluoro 2,2-dimethyl-1,3-dioxole) et de TFE (tetrafluoroethylene). Les structures chimiques de ces deux monomères sont schématiquement présentées sur la figure 1.6.

Figure 1.6 Structure chimique des monomères de PDD et TFE.

Ces deux monomères copolymérisent en différentes proportions: pour 67% de dioxole on obtient le Téflon AF1600, ayant une structure atactique, avec une température de transition vitreuse T_g=160^{0}C (pour 87%, le produit est le AF2400, avec T_g=240^{0}C*). La structure chimique du Téflon AF1600 est représentée sur la figure 1.7.



* Puisque la barrière de rotation pour la liaison C-C dans les anneaux dioxole est plus élevée que pour la même liaison dans le TFE, une augmentation de TFE conduit à une diminution observée de T_g et une meilleure solubilité.

Figure 1.7 Structure chimique de l'unité de répétition de Téflon AF1600. La présence des microcavités de dimensions de l'ordre de 1 nm dans sa structure est partiellement responsable de sa basse permittivité dans le domaine de frequence 1MHz à 10GHz. Les propriétés optiques et diélectriques sont présentées sur la figure 1.8

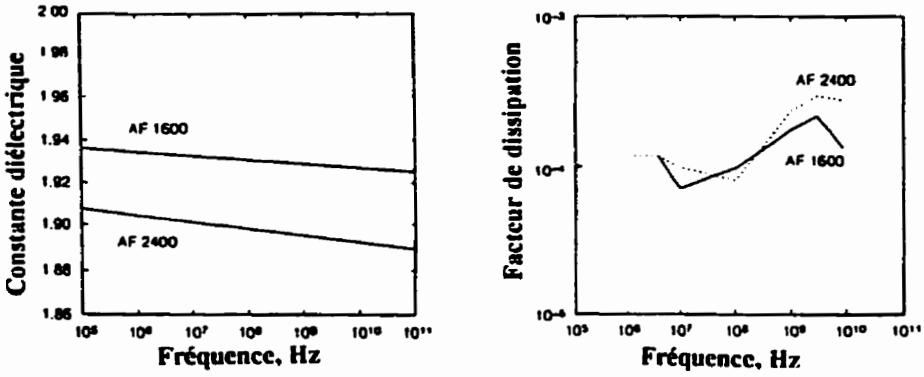


Figure 1.8 La constante diélectrique, le facteur de dissipation à 22^{0}C du Téflon AF1600 [23].

Quelques propriétés mécaniques et chimiques représentatives du Téflon AF1600 sont données dans le tableau 1.2 [23]:

Tableau 1.2 Propriétés physiques et chimiques du Téflon AF1600.

Z

	Propriété	Valeur/Unité
	Dilatation thermique	260 ppm/^{0}C
mécaniques	Module de tension	1.6 GPa
	Élongation à la rupture	17.1 %
	Tension critique de surface	15.7 dynes/cm
chimiques	Absorption de l'eau	<0.01 %
	Solubilité en Fluorinert FC-75	6.3 (cal/cm^3)$^{1/2}$

Ses applications en micro-électronique sont reliées essentiellement aux propriétés diélectriques et optiques (bonne transparence à travers une large gamme spectrale).

CHAPITRE 2
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE DÉPÔT

Le but de ce chapitre est d'exposer la méthodologie et les conditions expérimentales utilisées pour obtenir des dépôts de cuivre sur un substrat de Téflon AF1600. Son importance est fondamentale, car la reproductibilité des expériences est une condition nécessaire pour la qualité scientifique de ce travail. Ce chapitre contient une partie générale qui présente les conditions de préparation des échantillons avant le dépôt métallique et une deuxième partie concernant le dépôt par évaporation, par pulvérisation et par laser MOCVD.

2.1 Préparation des échantillons de Téflon AF1600

Le Téflon AF1600 a été utilisé en tant qu'exemple de fluoropolymère amorphe, à cause de son uniformité et reproductibilité de fabrication. Le Téflon AF1600, fournit par DuPont sous la forme d'une solution transparente, a été dilué, déposé sur une plaquette de silicium à l'aide d'une tournette et traité thermiquement, conformément aux recommandations du fournisseur.

2.1.1 Dépôt du substrat de Téflon AF1600

Les manipulations décrites ci-dessous ont été exécutées dans une chambre ultra propre avec une pureté de classe 100.

- Le Téflon AF1600, fourni par DuPont sous la forme d'une solution transparente avec un contenu solide de 12% dans Fluorinert FC-75, a été dilué à 50% en utilisant du Fluorinert FC-77.
- Une plaquette circulaire de silicium(100) de pureté micro-électronique, ayant un diamètre de 5cm et une épaisseur de 0.5mm a été nettoyée avec de l'alcool isopropylique (isopropanol) et séchée environ 10min à 110^{0}C, pour éliminer les traces d'eau.
- Après le refroidissement à la température de la pièce, la plaquette a été fixée au centre de la tournette HEADWAY Research. Inc. Model EC 101, avec la face polie vers le haut et un jet d'azote a été projeté vers le centre de la plaquette en rotation (4000rpm) durant 2 à 3min, afin d'enlever les particules de poussière à la surface. Ensuite, la solution diluée de Téflon AF1600 a été déposée à l'aide d'une seringue sur la surface entière de la plaquette; une vitesse de rotation de 3000rpm a assuré, d'après la figure 2.1, une épaisseur initiale de la couche de Téflon d'environ 1000nm.

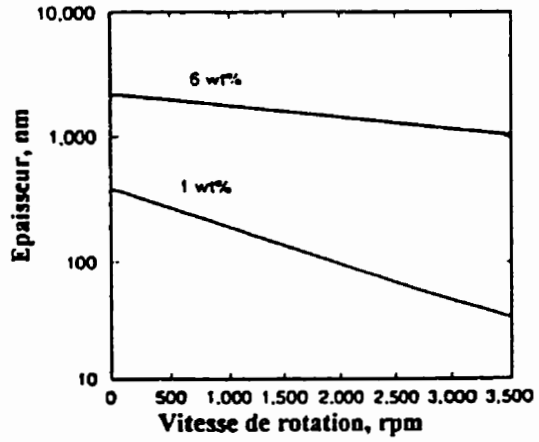


Figure 2.1 L'épaisseur de la couche de Téflon AF1600 en fonction de la vitesse de rotation [23].

2.1.2 Traitement thermique de la couche de Téflon AF1600

Un traitement thermique spécial est nécessaire afin d'éliminer complètement le solvant et aussi d'assurer une surface lisse et uniforme du dépôt de Téflon AF1600.

- Après le dépôt initial, on laisse 10min à la température de la piece ($\approx 23^0$C) permettant d'éliminer une partie du solvant.
- La plaquette contenant le dépôt de Téflon a été introduite dans un four automatique STABIL-THERM Gravity Oven afin d'effectuer un recuit durant 10min à 112^0C (10^0C au-dessus de la température d'ébullition du solvant). Après cette étape, moins d'un pour-cent de solvant reste encore dans la couche.
- Le Téflon AF1600 est un polymère d'un poids moléculaire élevé qui demande un temps très long de chauffage pour éliminer tout le solvant. Pour accélérer l'élimination complète du solvant, la plaquette a été recuite de nouveau à une température de 165^0C (au-dessus de la température vitreuse, T_g=160^0C) pendant 5min.
- Pour obtenir un maximum d'uniformité de l'épaisseur de la couche de Téflon AF1600 et une meilleure adhérence entre la couche et le silicium, un nouveau recuit s'impose. Il a fallu introduire la plaquette dans un autre four (DELTA DESIGN Type III) et la faire cuire 15min à 330^0C (qui est un peu plus faible que la température de décomposition de 360^0C).

Après le refroidissement, la gaufrette a été coupée en petits échantillons d'environ 10×10mm. Pour faire l'analyse XPS, chacun de ces échantillons, a été ensuite collé sur un support spécial en cuivre à l'aide d'un ruban adhésif adaptée au vide. Avant d'être utilisés, on a soufflé les échantillons

à l'aide d'un jet d'azote de haute pureté pour enlever les débris microscopiques résultant du bris de la gaufrette.

2.2 Méthodes de dépôt de cuivre

La plupart des expériences ont été réalisées dans le spectromètre de photoélectrons X (XPS); notre VG ESCALAB 3 Mark II, est représenté sur la figure 2.2 a. L'XPS est un instrument d'analyse de surface qui comprend trois enceintes séparées ayant chacune son système de pompage individuel: le sas d'entrée rapide, la chambre de préparation et la chambre d'analyse.

- **La chambre de préparation** est l'enceinte où sont préparés les échantillons en vue d'être analysés. Elle comprend les systèmes de dégazage, dépôt, pulvérisation et chauffage. La chambre de préparation est dotée aussi d'un instrument pour la caractérisation de la structure de la surface par diffraction d'électrons lents (LEED). La figure 2.2 b montre la position des différents constituants de la chambre de préparation. Le système de pompage est inclut une pompe à diffusion qui permet de maintenir un vide d'environ 10^{-8}Torr.

- **La chambre d'analyse** est la composante principale du système XPS. On peut réaliser différentes analyses: XPS, AES, SIMS, RGA, etc. Cette enceinte comprend donc une source de rayons X, des canons de faible et moyenne énergies électroniques, un canon d'ions d'Ar, un analyseur hémisphérique d'électrons, un spectromètre de masse quadrupolaire, etc. Un manipulateur en trois dimensions et le système de pompage composé d'une pompe à diffusion reliée à un piège d'azote

liquide, d'une pompe à sublimation de titane et d'une pompe ionique complètent la chambre d'analyse. Dans les meilleures conditions, le système de pompage permet de réaliser et de maintenir un vide de l'ordre de 10^{-10}Torr.

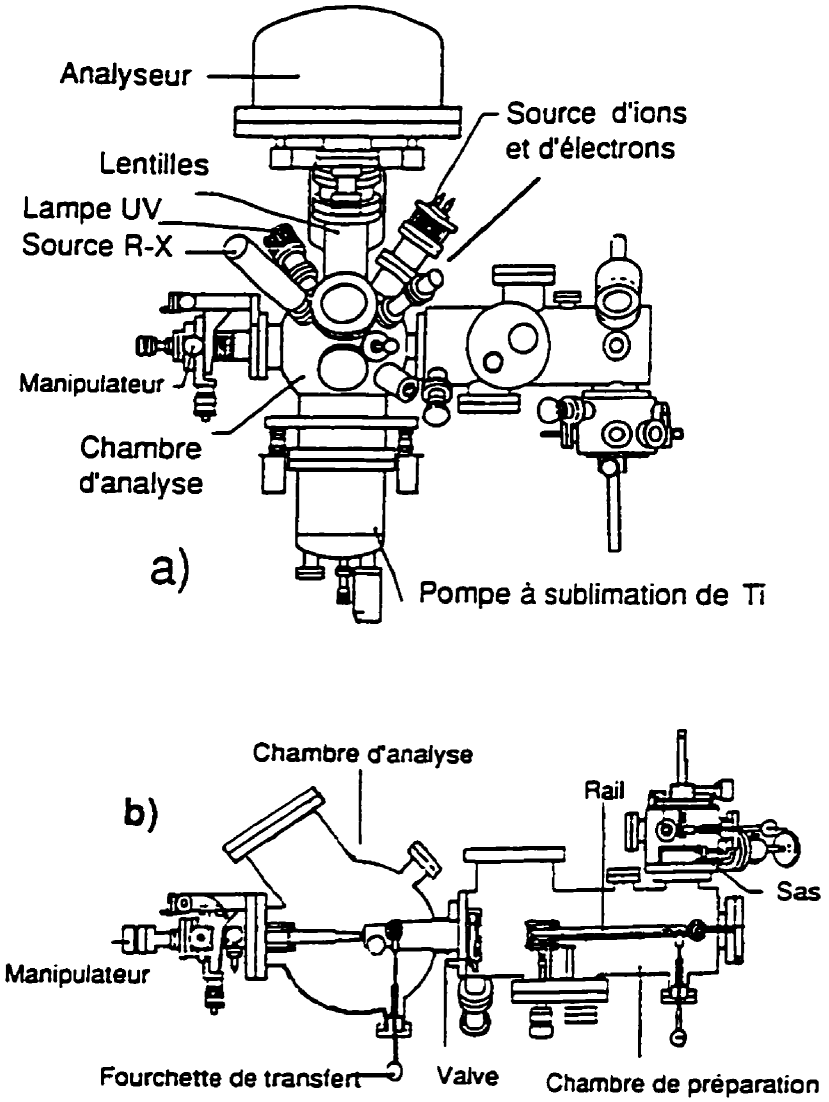


Figure 2.2 Schéma du système XPS: a) vue générale, b) chambre de préparation.

2.2.1 Dépôt par évaporation

L'évaporation est une des techniques les plus utilisées pour déposer des couches métalliques. Nous avons utilisé un évaporateur par faisceau d'électrons de type Waldrop&Grant [74,75], installé à l'intérieur de la chambre de préparation de notre XPS (Figure 2.3). Cette position particulière a l'avantage de permettre le transfert de l'échantillon directement dans la chambre d'analyse éliminant ainsi les problèmes de contamination atmosphérique. Dans l'évaporateur Waldrop&Grant, la fusion du métal est induit par un faisceau électronique (1.5 mA) accéléré par une différence de potentiel [75]. La source d'électrons est un filament de tungstène chauffé par un courant réglable, d'environ 5mA. Une tension électrique constante de 5kV est appliquée entre le filament et l'électrode positive, toujours en tungstène, ayant la source métallique d'évaporation attachée à son bout. Cette tension est suffisamment élevée pour produire la fusion et l'évaporation de la cible sans provoquer toutefois une décharge très instable en régime d'arc.

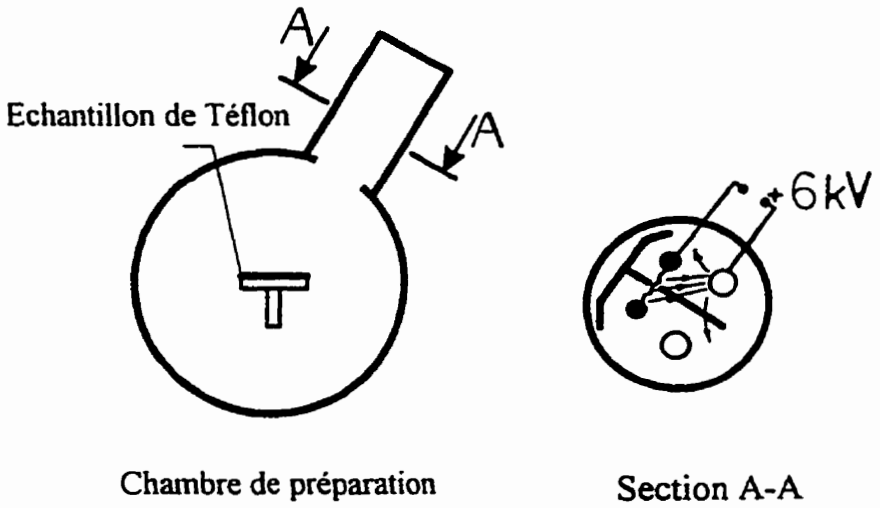


Figure 2.3 L'évaporateur Waldrop&Grant [78,79].

Le faisceau d'électrons accélérés chauffe la cible (qui est en même temps la source des atomes métalliques) qui fond et s'évapore à une température bien déterminée, caractéristique de chaque matériau. Même si la géométrie de l'évaporateur fait que la source soit bombardée d'une façon non-uniforme, ses petites dimensions assurent une quasi-isotropie de l'émission atomique. La puissance utilisée (7.5 W) est environ d'un ordre de grandeur plus faible que la puissance minimale employée lors de l'analyse XPS. Donc les dégradations induites par la radiation X associée au bombardement de la cible métallique avec le faisceau électronique est relativement négligeable.

Le taux de dépôt et l'épaisseur de la couche ont été mesurés à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz de type SYCON, installée près de l'échantillon. Pour enlever toutes sources possibles de contamination en surface (couche d'oxyde), le métal était préalablement dégazée et préchauffée 3min avant d'introduire l'échantillon dans la zone de dépôt. Après avoir obtenu un taux de dépôt constant, de l'ordre de 0.3Å/s, les échantillons ont été transférés dans la région de dépôt jusqu'à l'obtention de l'épaisseur nécessaire, de 30Å. Ensuite, ces derniers échantillons ont été transférés directement dans la chambre d'analyse, afin d'éviter la contamination issue de l'atmosphère ambiante.

2.2.2 Dépôt par pulvérisation cathodique

Nous avons aussi utilisé la pulvérisation cathodique à faisceaux d'électrons ("ion beam sputtering"). Dans ce cas, comme pour la pulvérisation DC, l'énergie des ions est plus élevée que dans le cas de la pulvérisation magnétron employée actuellement pour remplir les trous submicroniques (vias).

Le dépôt par pulvérisation a été effectué dans la chambre de préparation de l'XPS par un système de nettoyage modifié et adapté au dépôt des métaux. Le schéma du système est montré sur la figure 2.4. Le canon d'ions AG21 produit un faisceau d'ions d'Ar^+ (source d'Ar UHP) accéléré par une tension de 6kV et orienté vers la cible métallique de cuivre de 99.99% pur. Les échantillons ont été placés à côté de la cible pour ne pas être exposés directement au bombardement ionique ou aux ions réfléchis. Avant le dépôt sur le Téflon, le taux de dépôt a été estimé en mesurant l'épaisseur de quelques couches de cuivre déposées sur des échantillons de verre (lamelles de microscope), en fonction du temps de dépôt. On a évalué l'épaisseur des couches à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Le taux de dépôt par pulvérisation était de l'ordre de 0.1Å/s.

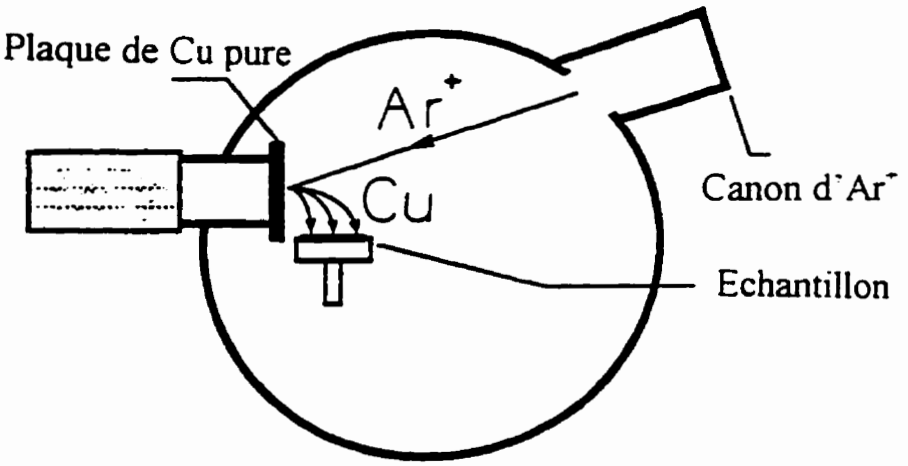


Figure 2.4 Système de pulvérisation (canon d'ions d'Ar AG21)

Le dépôt sur les échantillons de Téflon AF1600/Si(100) a été obtenu dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les échantillons en verre, ce qui a donné des épaisseurs d'environ 30Å.

2.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur induit par laser excimère

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) possède l'avantage d'offrir de meilleurs résultats en ce qui concerne le remplissage des trous avec un rapport hauteur/largeur élevé. Puisque le gaz précurseur était un composant organométallique en phase vapeur, la méthode est considérée comme un MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition).

On a utilisé le laser excimère essentiellement pour induire des réactions chimiques menant à une chémisorption sélective à la surface de Téflon AF1600. Les énergies qui correspondent aux deux radiations disponibles pour le laser excimère, 248nm pour KrF et 193nm pour ArF, sont suffisamment élevées pour activer les vapeurs du précurseur et déterminer un dépôt dans la région illuminée. En outre, la petite longueur d'onde favorise une haute résolution optique pour les systèmes de projection [76].

Le montage expérimentale de dépôt est présentée schématiquement sur la figure 2.5. Elle est formée de trois parties distinctes: 1) la chambre de dépôt et le système de distribution des vapeurs organométalliques; 2) le laser excimère et le système optique et 3) le système de pompage.

- **La chambre de réaction** est une enceinte cubique en acier inoxydable. Sur la face supérieure se trouve un dispositif additionnel

qui permet d'envoyer un débit d'argon vers la fenêtre, afin d'éviter que le gaz précurseur adsorbe à la surface intérieure de celle-ci pour produire un dépôt lors du dépôt. Ce dispositif, conçu et fabriqué dans notre laboratoire et présenté dans l'encadré de la Figure 2.5, a amélioré significativement le degré de reproductibilité du dépôt par laser. Le porte-échantillon et le système de contrôle de la température (source de chaleur résistive, thermocouple Fe/Constantan reliée à un contrôleur à relais OGDEN ETR-9080) se situent en-dessous de l'enceinte. Leur emplacement a été choisi à l'extérieur de la chambre de réaction afin d'éviter de contaminer le gaz et le dépôt. Le gaz porteur est un mélange d'hydrogène et d'argon de rapport contrôlable. Les débits de H_2 et Ar sont réglés par deux débitmètres "SIERRA Instruments". Le gaz porteur est barboté dans un récipient (bubbler) contenant le précurseur organométallique de CupraSelect. Les vapeurs du précurseur, chauffées à une température constante, sont ainsi entraînées et transportées dans la chambre de réaction. Les gaz sont évacuées par le système de pompage (turbopompe de vide poussé de 10^{-7}-10^{-8} Torr pour assurer le dégazage des surfaces avant le dépôt et de même que la pureté des gaz réactifs et une pompe de soutien). La chambre de réaction et les tuyaux métalliques sont chauffés par des rubans chauffants à une température supérieure à la température du précurseur afin d'éviter la condensation des vapeurs de ce dernier sur les parties plus froides. La temperature était maintenue constante par des controleurs de température programmable. Finalement, un Baratron MKS Instruments permet de mesurer la pression totale dans la chambre de réaction.

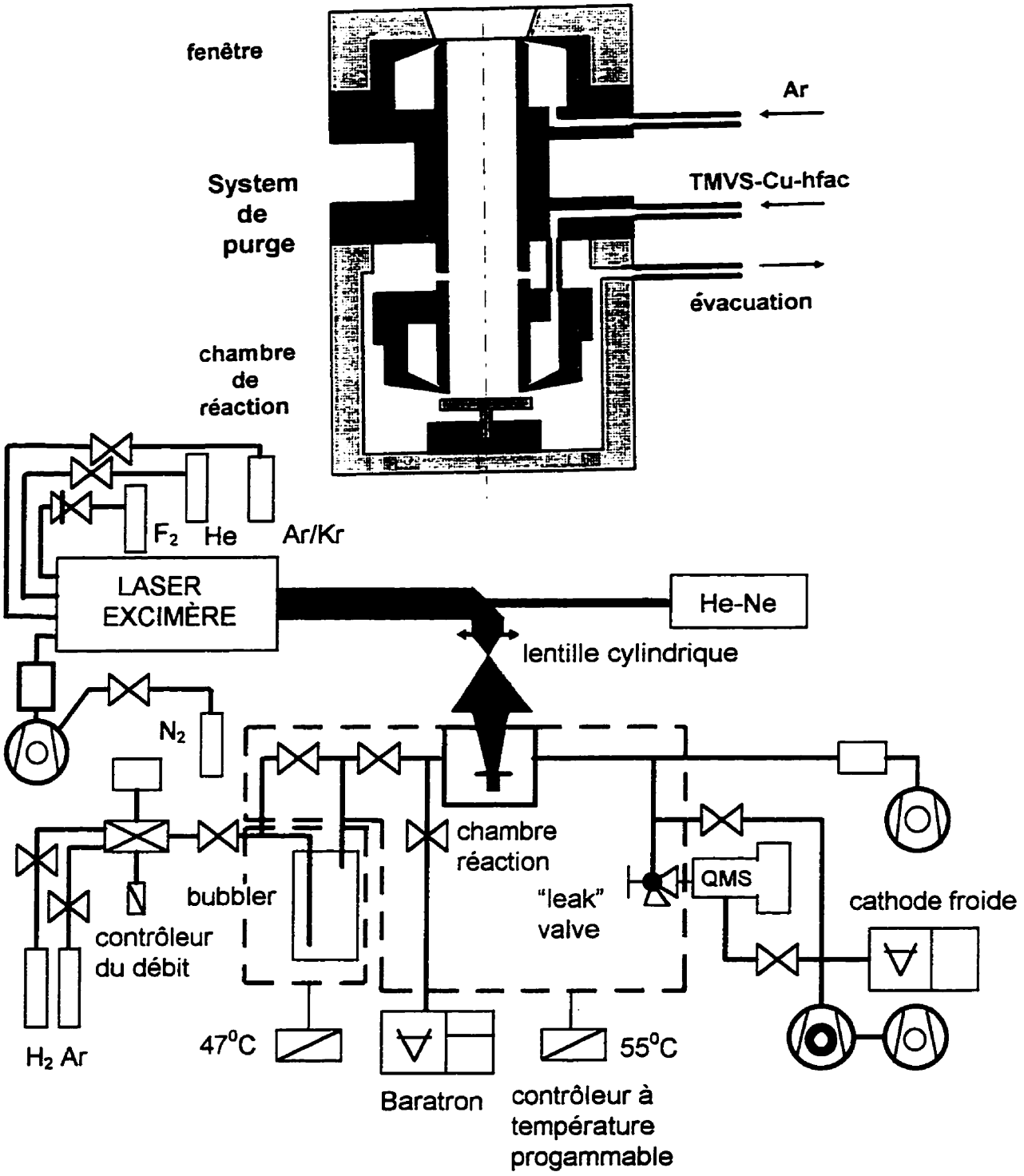


Figure 2.5 Le montage expérimental

- **Le laser excimère et le système optique** ont le rôle d'assurer une irradiation uniforme des échantillons, la tâche illuminée ayant des dimensions et intensités ajustables. Un laser excimère "LUMONICS TE-861S" a servi pour l'ensemble des expériences. Ce type de laser émet une radiation dans le domaine UV à une longueur d'onde dépendante de la composition gazeuse employée. Nous avons muni le laser avec un mélange de KrF pour la radiation de 248nm et de ArF pour celle de 193nm.

  Les lasers sont les sources de radiation UV les plus importantes pour des applications en micro-électronique telles que la lithographie, la modification des surfaces, etc. La bande spectrale d'émission est relativement large, impliquant une réduction de la cohérence temporelle. La présence de nombreux modes transversaux détruit aussi la cohérence spatiale du faisceau émis. L'émission est toujours pulsée, la durée d'une impulsion étant de 10 à 20ns. Les caractéristiques du laser utilisé lors des experiences sont presentées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 Caractéristiques du laser excimère LUMONIX TE-861S.

Caractéristiques du laser	KrF	ArF
Longueur d'onde (nm)	248	193
Largeur à mi-hauteur d'une impulsion(ns)	10	10
Énergie maximale d'une impulsion (mJ)	250	200
Fréquence maximale de pulsation (Hz)	50	50
Divergence du faisceau (mrad×mrad)	1.2×6.5	1.2×6.0
Dimension du faisceau (mm×mm)	7×20	6×20
Puissance moyenne maximale (W)	5	4

Puisque le mélange gazeux est hautement réactif à cause du fluor, une passivation des parois de la cavité du laser (fonctionnement du laser rempli d'un mélange He-F_2 pendant environ trente minutes) est nécessaire avant chaque série d'expérience.

Le système optique conduit, transforme et projette le faisceau donné par le laser excimère sur la surface de l'échantillon situé dans la chambre de réaction. Il a été spécialement conçu pour:

1. Augmenter la divergence verticale du faisceau afin d'améliorer son uniformité;
2. Permettre un réglage facile et efficace de l'intensité sur l'échantillon;
3. Donner une forme convergente à la dernière partie du faisceau pour focaliser la radiation sur l'échantillon sans la concentrer sur les parois de la fenêtre afin d'éviter le dépôt à l'exposition laser.

La lentille anamorphique $\mathbf{L_1}$ (figure 2.5) étend verticalement les dimensions et compense la forme initiale du faisceau (rectangulaire, allongé horizontalement). Le faisceau divergent de $\mathbf{L_1}$ est capté sous un certain angle solide par une deuxième lentille $\mathbf{L_2}$. Par conséquent, une distance variable entre $\mathbf{L_1}$ et $\mathbf{L_2}$ modifie l'énergie radiative qui traverse le système optique. Si la surface irradiée est maintenue constante à l'aide d'une troisième lentille $\mathbf{L_3}$ de focalisation, alors l'intensité (l'énergie sur unité de surface) peut être variée par la position de ces deux lentilles $\mathbf{L_2}$ et $\mathbf{L_3}$. La position de $\mathbf{L_3}$ est limitée parce qu'elle doit également réaliser un rapport d'illumination

fenêtre/échantillon d'environ 10 (la tâche de dépôt est limitée par la fente d'analyse XPS qui est de $6\times3mm^2$). La position du miroir **M** est aussi importante parce que son emplacement doit éviter la concentration excessive de radiation intense, focalisée par $\mathbf{L_1}$, qui peut endomager les couches réfléchissantes. La radiation rouge émise par un laser He-Ne a été employée pour l'alignement du faisceau excimère, invisible à l'oeil nu. Le principe d'alignement est illustré dans la figure 2.6. L'intensité de la radiation laser a été mésurée à l'aide d'un joulemètre de type GENTEC placé au niveau de l'échantillon avec le système optique reglé et aligné pour réaliser le dépôt.

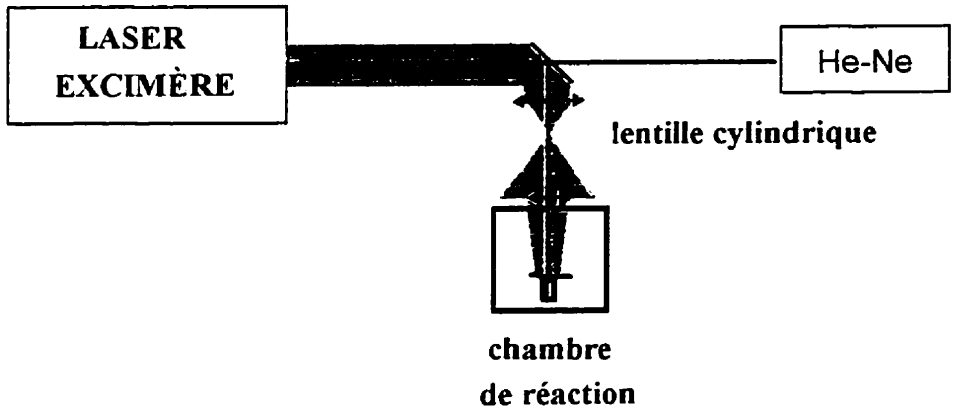


Figure 2.6 Alignement du système optique.

Les conditions expérimentales de dépôt sont résumées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 Condition expérimentales de dépôt.

	PARAMÈTRE EXPÉRIMENTAL	VALEUR DU PARAMETRE
CHAMBRE DE RÉACTION	Vide avant le dépôt	10^{-7} Torr
	Pression pendant le dépôt	4 à 9 Torr
	Température de l'échantillon	45 à 50^{0}C
	Température des parois	65^{0}C
PRÉCURSEUR ET SYSTÈME DE DISTRIBUTION DES GAZ	Température du bubbler	47^{0}C
	Débit de H_2	10sccm
	Débit d'Ar	0 à 20sccm
LASER EXCIMÈRE ET SYSTÈME OPTIQUE	Fréquence de répetition	2Hz et 20Hz
	Intensité initiale	110-130mJ/cm^2
	Intensité effective sur l'éch.	190-220mJ/cm^2
	Dimension finale du faisceau	ellipse: 8 × 12mm

CHAPITRE 3
TECHNIQUES D'ANALYSE DE SURFACE

Ce chapitre a pour but de présenter les principes de base et les détails techniques de quelques methodes de caractérisation de surface utilisées pour analyser l'interface et les modifications de surface des échantillons. Son importance est primordiale parce que ce travail est concentré surtout sur l'aspect de l'analyse de surface (modifications, réactions chimiques, diffusion, adhérence et morphologie). Les techniques de caractérisation présentées dans ce chapitre sont: la spectroscopie des photoélectrons rayons X (XPS), et la microscopie à force atomique (AFM).

3.1 La spectroscopie des photoélectrons émis par la radiation X, XPS

L'XPS est la technique de caractérisation principale dont on a fait appel pour analyser les surfaces, les modifications de surfaces et les interfaces avant et après le dépôt. Cette méthode est basée sur l'effet de photo-émission (analysé pendant la première décennie du 20me siècle au laboratoire de Rutherford) et a été introduite comme technique d'analyse de surface par Seigbahn en 1967 [77,78].

3.1.1 Le principe de l'analyse XPS.

L'XPS est principalement une analyse spectrale des électrons émis par un matériau exposé à une radiation X, monochromatique, d'énergie $\hbar\omega$.

Le premier événement est alors une photo-ionisation des atomes situés dans une profondeur considérable (quelques microns, dépendant de

l'énergie des photons incidents) dans le solide [77]. Les électrons émis ont une énergie cinétique locale donnée, E_k, par l'équation de l'effet photoélectrique d'Einstein:

$$E_K=\hbar\omega-E_B,$$

où E_B est l'énergie de liaison des électrons, valeur qui est caractéristique de l'élément et de l'orbitale atomique avant l'éjection et $\hbar\omega$ est l'énergie de la radiation incidente. L'importance de la méthode XPS dans les applications chimiques est donnée par la sensibilité de E_B dans l'environnement chimique. En effet, quand deux ou plusieurs atomes réagissent pour former une molécule, une redistribution de la charge électrique a lieu. Cette redistribution, qui est responsable pour les liaisons chimiques, change la densité électronique autour des atomes. Les nouvelles densités influencent les énergies de liaison des électrons de coeur et, par conséquent, un "décalage chimique" (considéré en détail dans une autre section) est enregistré dans les spectres [79]. Les électrons éjectés peuvent 1) quitter la surface sans perdre leur énergie cinétique (*photo-émission élastique* [80]) et constituer le signal XPS proprement-dit où 2) interagir avec le solide, perdre une partie de leur énergie (*photo-émission inélastique*) et former le bruit de fond du signal XPS. Le nombre d'électrons quittant la surface sans aucune perte décroît exponentiellement avec la profondeur de l'atome photo-ionisé. La perte en énergie est caractérisée par le libre parcours moyen inélastique (IMFP où "inelastic mean free path") λ_0. Puisque λ_0 dépend essentiellement de l'énergie cinétique des électrons, on utilise une courbe universelle pour déterminer approximativement le libre parcours moyen pour un certain niveau considéré. Une autre méthode semi-empirique pour calculer λ_0 est l'algorithme développé par C. J. Powell et D. R. Penn [81]. Ils ont trouvé

que les valeurs de IMFP pour chaque matériau analysé correspondent à une forme modifiée de l'équation de Bethe [81]:

$$\lambda_0(\text{Å})=E/\{E_p^2[\beta\ln(\gamma E)-(C/E)+(D/E^2)]\}$$

où: E=l'énergie de l'électron (eV);

$E_p=28.8(N_v\rho/M)^{1/2}$ est l'énergie plasmon des électrons libres (eV);

N_v=le nombre d'électrons de valence par atome ou molécule;

ρ et M=la densité (g/cm^3) et le poids atomique ou moléculaire;

β, γ,C et D=des constantes empiriques déterminées pour chaque matériau.

L'émission des électrons Auger et la fluorescence représentent d'autres possibilités de désexcitation des atomes ionisés. Donc, les pics Auger accompagnent toujours ceux des photoélectrons; pour les distinguer, il faut changer la radiation d'excitation (par exemple en remplaçant la source XPS de Mg-K_α avec Al-K_α). Les pics Auger ne dépendent pas de la radiation XPS puisque l'énergie E_{ABC} d'une transition $A\leftarrow B,C\uparrow$ pour un atome avec le nombre atomique Z est donnée par [80]:

$$E_{ABC}(Z)=E_A(Z)-0.5[E_B(Z)+E_B(Z+1)]-0.5[E_C+E_C(Z+1)]$$

Les pics Auger subissent aussi un décalage chimique et il y a des cas où ils peuvent aider à identifier l'état d'oxydation d'un élément (par exemple dans le cas de cuivre Cu^0 et Cu^I pour lesquels les pics XPS $2p_{3/2}$ sont à la même énergie) [73].

En outre de ces pics de photo-ionisation et pics Auger, qui constituent la *structure primaire* d'un spectre XPS, d'autre pics viennent s'ajouter pour former la *structure secondaire* [80]. Ils sont les pics de séparation

multiplet, les pics "shake-up" et "shake-off" et finalement les pics satellites et fantômes.

- **La séparation multiplet** Pour le cas du cuivre qui a une structure électronique Cu^0:$(Ar)^{18}$ $3d^{10}4s^1$ dans l'état fondamental, la séparation du niveau 2p en $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ est la plus utilisée en XPS. Le rapport des intensités spectrales de ces deux pics est donné par $(2j_1+1)/(2j_2+1)=1/2$ (j_1 et j_2 sont les nombres quantiques pour les moments angulaires de chaque pic respectivement, $j_1=1/2$ et $j_2=3/2$).
- Les pics "shake-up" et "shake-off" sont dus à une réorganisation simultanée (transition à un état électronique supérieur et ionisation, respectivement) des électrons de valence, provoquée par la perturbation associée à la photo-ionisation des niveaux internes. L'énergie nécessaire pour cette transition (le cas de "shake-up") est soustraite de la radiation incidente ce qui implique l'apparition d'un pic supplémentaire, d'intensité de l'ordre 5-10% du pic principal, à des énergies E_K plus basses (énergies de liaisons E_B plus hautes) [80]. Des pics "shake-up" intenses sont observés pour certains composants contenant les métaux de transition qui ont un nombre impair d'électrons dans l'orbital 3d. L'apparition de ces pics chez les systèmes ayant des orbitales non-remplies (Cu^{2+}, $3d^9$) est associée à un transfert de charge ligand→Me ce qui explique l'absence des "shake-up" pour les structures avec des orbitales remplies (Cu^+, $3d^{10}$). L'électron provenant du ligand peut facilement "sauter" sur un niveau supérieur. Ainsi, la présence ou l'absence des pics "shake-up" pour le cuivre donne une indication fidèle de son état d'oxydation [80].
- **Les pics satellites et fantômes** sont dus à la non-monocromaticité de la source standard de radiation X, par exemple Mg K_α. Les

satellites sont générés par le matériau de la source, tandis que les fantômes sont produits par les impuretés qui se déposent lors du temps, sur la surface de la source. Le plus important satellite de la radiation $K_{\alpha 1,2}$ (doublet qui n'est pas résolu) est le $K_{\alpha 3}$ déplacé de 8.4eV et une intensité de 9.2% [80,82] par rapport à la radiation principale. Une méthode d'éliminer les satellites $K_{\alpha 3}$, a été utilisée pour la majorité des spectres de haute résolution analysés: pour un certain pic XPS, son satellite obtenu par un déplacement de 8.4eV vers les plus hautes énergies cinétiques et une réduction en intensité de 9.2%, a été soustrait de la structure initiale enregistrée pour compenser la perturbation des satellites.

- **Le bruit de fond (background)** est produit par les photo-électrons diffusés inélastiquement. Dans la méthode Shirley [80] pour la soustraction du bruit de fond, le background est supposé être proportionnel, à chaque point, à la surface des pics d'énergies supérieures. Pour les pics XPS (et Auger) situés sur une marche de bruit de fond, l'algorithme de Shirley donne de meilleurs résultats par rapport à la méthode linéaire ou des polynômes "spline". Toutefois, il peut introduire des erreurs importantes dans les calculs quantitatifs des concentrations relatives des différents éléments par XPS.

L'information analysée dans la structure primaire d'un spectre, en particulier des pics XPS, provient essentiellement des trois caractéristiques de ces pics: la largeur à mi-hauteur (FWHM), le décalage chimique et l'intensité spectrale.

- **La largeur à mi-hauteur** est obtenue par la convolution des quelques contributions [80]:

$$\Delta E_{FWHM} = \sqrt{\Delta E^2_{naturel} + \Delta E^2_{source} + \Delta E^2_{analyseur}}$$

où:

$\Delta E_{naturel}$ est la largeur inhérente au niveau du coeur d'où provient l'électron photo-émis. Elle est reliée à l'incertitude du temps de vie de l'ion après la photo-émission (relation de Heisenberg);

ΔE_{source} est la largeur associée à la source des photons X;

$\Delta E_{analyseur}$ est la largeur causée par l'instrument d'analyse. Elle a la même valeur pour tous les pics si on travaille dans le mode CAE (Constant Analyser Energy) mais varie, afin de garder le rapport $\Delta E/E$ constant, pour le mode CRR (Constant Retardation Ratio). Nous avons utilisé le mode CAE-100 pour les spectres survol, et CAE-20 pour les spectres à haute résolution.

Cette équation est valable en supposant que la forme de chaque composant est Gaussienne. L'accumulation nonuniforme de charge électrique à la surface donne, au surplus d'un déplacement de quelques eV, un élargissement des pics spectraux. Dans le cas spécifique de notre spectromètre, VG ESCALAB 3 Mark II, le FWHM total implique une résolution de 0.8 eV.

La largeur d'un pic spectral constitue une indication de son caractère simple ou composé.

Le décalage chimique ΔE_B des niveaux atomiques du coeur est déterminé par la différence de l'environnement moléculaire, de l'état d'oxydation ou la différence de sa position dans la matrice du solide [80]. L'évaluation de ce décalage chimique a été calculée par Siegbahn en utilisant le modèle de la charge ponctuelle qui a donné

des résultats remarquables dans quelques cas simples mais qui implique des calculs quantiques difficiles pour les grosses molécules [79,80,82].

Afin d'évaluer le décalage chimique pour les macromolécules, on peut utiliser la méthode de paramètre inductif de substitution. En remplaçant un atome (d'hydrogène, par exemple) avec un autre atome ou un groupe d'atomes substituants dans une liaison chimique, la densité électronique autour de l'atome restant se modifie, ce qui induit un déplacement ΔE_B par l'interaction entre l'électron et le nuage électronique qui entoure l'atome. La capacité du substituant d'influencer cette densité de charge à cause de son électronégativité est caractérisée par la constante inductive de substitution Hammett-Taft*, σ_I [85]. Pour les substituants multi-atomiques les données expérimentales ont montré une corrélation linéaire entre ΔE_B et la somme des constantes inductives individuelles $\Sigma\sigma_I$ [86]. L'application de cette méthode aux polymères à longues chaînes est limitée par le manque de données sur les valeurs des constantes inductives de substitution et leurs atténuations avec la distance de l'atome d'intérêt (pour lequel on estime le déplacement chimique) [86]. En ce qui concerne les fluoropolymères, par exemple, les valeurs de $\Sigma\sigma_I$ ont été évaluées en supposant que: 1) le remplacement de H par F est proportionnel à σ_I et 2) il y a une atténuation de 1/3 de σ_I pour chaque atome de carbone ajouté à la chaîne initiale [85].

---

* L'effet d'un substituant sur la constante d'equilibre, k, d'une réaction de substitution ne dépend pas de la molécule dans laquelle le remplacement a été fait; car dans l'équation de Hammett-Taft $\log(k/k_0)=\rho\sigma$, où k_0 est la constante pour une substituant standard (hydrogène) et ρ est une constante, σ ne dépend pas de la réaction, c'est-à-dire qu'elle *caractérise le substituant* [83,84].

- **L'intensité des pics spectraux** est la mesure de la surface de ces pics après la soustraction du bruit de fond par la méthode linéaire ou l'algorithme de Shirley. L'information provenant de l'intensité des pics XPS indique leurs concentrations atomiques relatives. Pour chaque élément, la section efficace d'ionisation et la transmittance de l'instrument possède des valeurs différentes. Pour en tenir compte, il faut introduire un facteur sélectif de sensibilité S tel que la fraction atomique relative c_A d'un élément A soit calculé par la formule [83,90]:

$$c_A = \frac{I_A / S_A}{\sum_n (I_n / S_n)}$$

où la somme s'effectue sur tous les éléments du solide analysé.

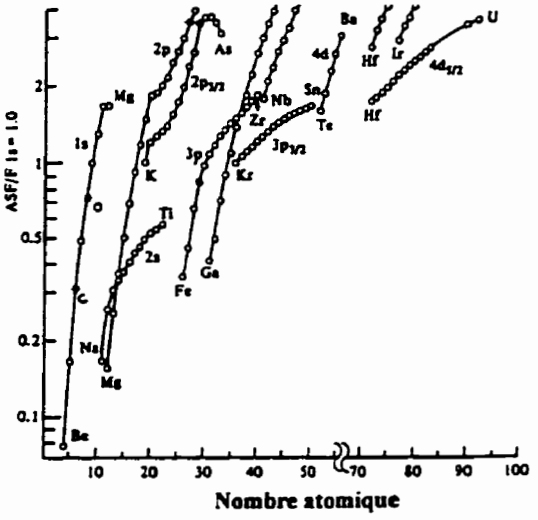


Figure 3.1 Le facteur de sensibilité en fonction de Z [87].

Par convention, le facteur de sensibilité atomique (ASF-atomic sensitivity factor) est 1 pour le fluor (S_F=1). Le facteur de sensibilité en fonction de la masse atomique Z a été calculé et il est donné sur la figure 3.1.

L'intensité spectrale des pics XPS en fonction de la profondeur et de l'angle de sortie (take-off angle) peut être déduite en supposant que: 1) la surface est parfaitement lisse; 2) le faisceau des rayons X est suffisamment large et uniforme; 3) la perte d'énergie est caractérisée par le libre parcours moyen et 4) seulement les électrons diffusés élastiquement sont détectés. Sous ces conditions, si la détection se fait dans la direction θ, par une fente des dimensions s×h correspondant à un angle solide Ω, l'intensité différentielle sera donnée par l'expression [88]:

$dI_{exp}(z, \theta)$=(flux des rayons X, de largeur l à la profondeur z)×
×(section efficace différentielle pour l'énergie E)×
×(nombre d'atomes dans un élément différentiel)×
×(probabilité q'un électron ayant $\lambda_0(E)$ échappe)×dz

ou

$$dI_{exp}(z,\theta) = J_0 e^{-\frac{z}{l\cos\Phi}} \times (\frac{\partial\sigma(E)}{\partial\Omega}\Omega) \times (\frac{c(z)(sh)dz}{\sin\theta}) e^{-\frac{z}{\lambda_0(E)\sin\theta}} dz$$

où

J_0=flux initial de rayons X,
σ(E)=section efficace de ionisation,
ϕ=angle d'incidence,
s, h=les dimension de la fente.

Les autres détails géométriques sont illustrés sur la figure 3.2.

L'équation précédente peut être intégrée, ce qui donne en multipliant et en divisant par λ_0:

$$I_{exp}(z,\theta) \propto \frac{1}{\lambda_0 \sin\theta} \int_0^{\infty} c(z) e^{-\frac{z}{\lambda_0 \sin\theta}} dz$$

où tous les facteurs instrumentaux et la section efficace de ionisation ont été considérés dans la constante de proportionnalité.
La dernière équation peut être représentée comme une transformée de Laplace de la fonction recalculée $I = I_{exp} \cdot t$ où $t = 1 \cdot \lambda_0 \sin\theta$:

$$I(t) = \mathcal{L}\{c(z)\}$$

Cette équation permet de calculer la concentration c située à la profondeur z en utilisant la transformée de Laplace inverse, $\mathcal{L}^{-1}$. Elle

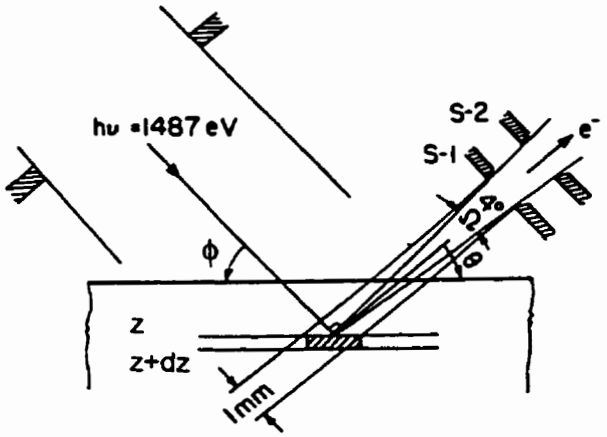


Figure 3.2 Arrangement géométrique pour le calcul de $dI_{exp}(z,\theta)$.

constitue la formule principale utilisée dans la méthode de déterminer la distribution de la concentration relative atomique d'un élément par résolution angulaire.

3.2 La microscopie à force atomique, AFM

La microscopie à force atomique a été employée afin de caractériser la morphologie des couches déposées. La structure géométrique du dépôt donne des informations importantes sur la dynamique de la croissance.

Le AFM fut inventé en 1986 par G. Binning et H. Rohrer [89,90] quand ils ont découvert que les forces exercées entre une pointe et un échantillon peuvent être employées pour cartographier la surface d'une échantillon [90]. Cette méthode provient d'une technique semblable, la microscopie de balayage par effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy-STM), mais elle peut s'appliquer à une grande variété de types d'échantillons sans tenir compte de leur conductivité électronique, comme dans le cas de STM (où l'échantillon doit avoir une bonne conductivité ou être couvert d'un mince film métallique) [91,92]. Des résolutions atomiques sont disponibles pour des grossissements de l'ordre de 10^9 fois [91].

3.2.1 Le principe de la méthode de caractérisation par AFM

Le fonctionnement de la microscopie à force atomique est basé sur la détection des forces d'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface étudiée. Les forces les plus importantes, de longue et de courte distance, sont de type: van der Waals (attractives

induites par les fluctuations instantanées des électrons et leur influence sur les moments dipolaires), de capillarité (attractives à cause de la tension de surface des liquides adsorbés), de répulsion (le chevauchement des potentiels des atomes du bout de la pointe et de l'échantillon), de type électrostatique (attractives ou répulsives provoquées par l'accumulation aléatoire de la charge sur la pointe ou sur l'échantillon) [90]. La variation de ces forces avec la distance est montrée sur la figure 3.3 [93,94].

Quand les atomes s'approchent, ils subissent des forces attractives, mais quand la distance de séparation devient trop courte les forces répulsives sont dominantes [93]. À des distances d'Ångstroms, les forces de répulsion typiques sont de l'ordre de quelques nN. Le mode *non-contact* est spécifique aux forces attractives, tandis que le mode *contact* se réfère à des forces répulsives (les régions négatives

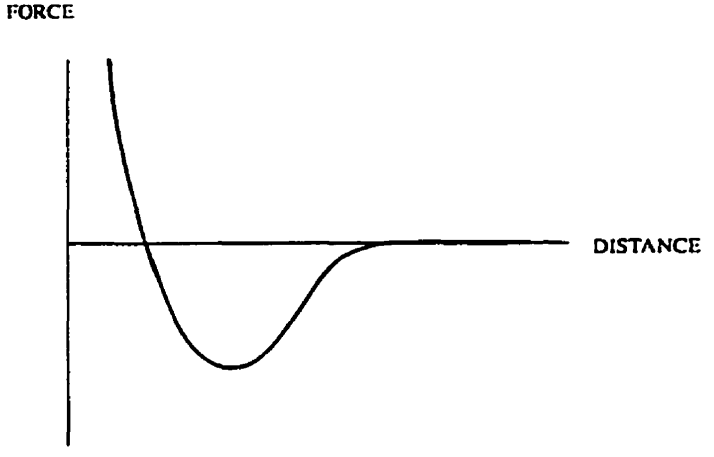


Figure 3.3 Les forces atomiques en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon.

et positives, respectivement) [92,94]. En général, dans le mode non-contact qu'on a employé, le domaine de travail est choisi sur une

portion linéaire descendante de la courbe représentée dans la figure 3.3.

3.2.2 Le microscope à force atomique (Figure 3.4)

L'AFM est composé d'une pointe spéciale, attachée à un ressort en porte-à-faux, qui peut être défléchie à cause du changement de la force entre la pointe et l'échantillon lorsque ce dernier est balayé par rapport à la pointe. Ensuite, cette déflexion est enregistrée à l'aide d'un faisceau laser (He-Ne), reflechit sur un miroir fixé sur la pointe et analysé électroniquement. Un balayage à travers du substrat est utilisé pour obtenir une image tridimensionnelle de la surface [93]. Le photo-détecteur est de type multi-section; il génère un signal de sortie quand le faisceau laser change sa position entre les différentes sections [93].

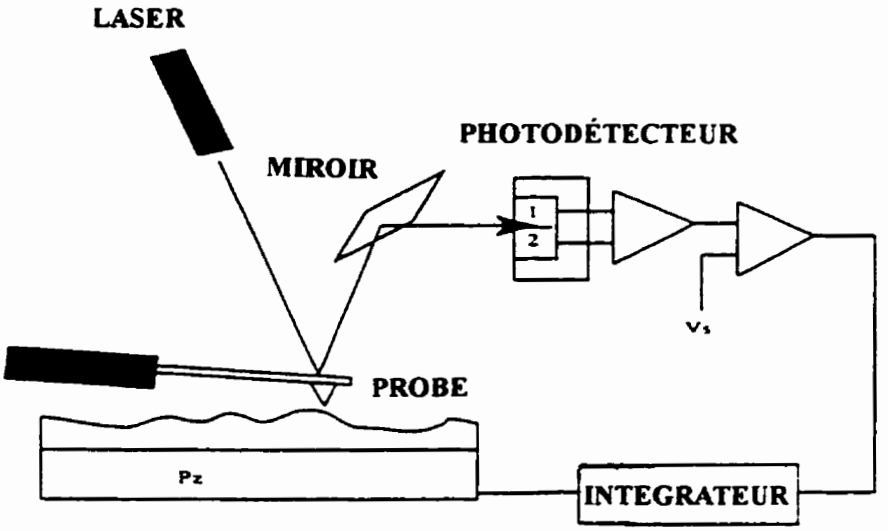


Figure 3.4 Le microscope à force atomique, l'instrument [93].

Le mouvement de l'échantillon doit être contrôlé avec une haute précision. Une résolution de quelques Ångstroms demande des systèmes de balayage extrêmement fins, comme ceux basés sur les céramiques piézo-électriques [93]. Un rétro-circuit électronique est établi entre le mouvement de l'échantillon et les signaux analysés par le détecteur. Le microscope à force atomique est monté sur une table anti-vibrante afin de réduire ou d'éliminer le bruit produit par les vibrations environnantes.

CHAPITRE 4
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre présente les résultats obtenues lors des différentes expériences, suivies de leurs interprétation et d'une discussion générale. La plupart de ces résultats ont été publiés ou soumis à plusieurs revues spécialisées. Pour toutes les publication présentées dans ce chapitre, l'auteur de cette thèse en est le premièr auteur et sa contribution personnelle à ces publications porte sur: 1) la réalisation des expériences; 2) la mesure et la caractérisation par les différentes méthodes d'analyse; 3) les méthodes de calcul et d'évaluation des paramètres caractéristiques; 4) l'interprétation scientifique des phénomènes observés durant nos études. Les manuscripts seront présentés dans l'ordre suivant:

I *"Photodegradation of Teflon AF1600 during XPS Analysis"*

II *"The Deposition of Copper onto Teflon AF1600: an XPS Comparison of Vapor Deposition and Sputtering"*

III *"Copper Metallization of Teflon AF1600, Using Evaporation and Sputtering, for Multilevel Interconnect Devices"*

IV *"The Spontaneous Raction of Cu(hfac)(TMVS) Vapor with DuPont Teflon AF1600"*

V *"Laser-Induced Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) of Cu(hfac)(TMVS) on Amorphous Teflon AF1600: an XPS Study of the Interface"*

VI *"Copper Teflon AF1600 Interface Interactions for Multilevel Interconnect Applications"*

VII *Angle-Resolved XPS Comparison of Cu Teflon AF1600 and Al Kapton Metal Diffusion*

VIII *Terraced Copper Growth onto Teflon AF1600 by Excimer Laser Irradiation of Cu(hfac)(TMVS)*

Nous devons aussi souligner que la pluspart des analyses XPS sont basées sur une étude initiale réalisée par E. Sacher et J. E. Klemberg-Sapieha qui ont fait l'attribution des pics pour le Téflon AF1600 original. Leurs résultats constituent le sujet de l'article *"An Analysis of the X-ray Photoelectron Spectrum of Teflon AF1600"* publié dans J. Vac. Sci. Techonl, **A15**, 2143.(1997).

4.1 Photodégradation de la surface de Téflon AF1600 pendant l'analyse XPS

Cette étude est une analyse nous permettant de déterminer la nature des changements chimiques à la surface du Téflon AF1600, durant la mesure XPS, de sorte que la contribution des produits de dégradation, dans les études de métallisation, soit connue et éliminée. Nous avons cherché et déterminé les conditions expérimentales pour lesquelles la dégradation du Téflon AF est négligeable, en vue de minimiser les perturbations introduites par le système d'analyse. On a constaté que, dans les limites de nos expériences, la dégradation est proportionnelle à la dose de radiation utilisé. Une puissance minimale de la source de rayons X de 60 W (6 kV/10 mA) à 100 W (10 kV/10 mA) est suffisamment faible pour que la dose reçue pendant l'acquisition d'un spectre ne dégrade pas substantiellement la surface en maintenant toutefois un rapport signal-bruit suffisamment élevé. Pour des doses plus élevées (la dose de radiation X maximale utilisé a été de 576 kJ, 240 W×2400 s), différentes modifications comme la graphitization, la réticulation, l'élimination du fluor et d'oxygène, commenceront à dégrader sensiblement la surface du polymère. Cet étude fait l'objet d'un article soumis à la revue *"Journal of Applied Polymer Science"*.

"Photodegradation of Teflon AF1600 during XPS Analysis"

D. Popovici, E. Sacher, M. Meunier, J. Appl. Polym. Sci., 1997, soumis.

Photodegradation of Teflon AF1600 during XPS Analysis

D. Popovici, E. Sacher and M. Meunier

Groupe de Couches Minces
and
Département de Génie Physique
École Polytechnique de Montréal
C. P. 6079, Québec H3C 3A7
Canada

Key words: fluoropolymer, Teflon AF, XPS, photodegradation, mass spectroscopy

Abstract

Teflon AF1600, containing perfluorinated dioxole rings, was found to be particularly susceptible to X-ray degradation, such as that occurring during X-ray photoelectron spectroscopy. Because of the presence of O, the degradation mechanism is substantially different from those of fluoropolymers containing only C and F. Each atom of a given element was found to have the same susceptibility to attack, irrespective of its position in the repeat unit, with O at least twice as susceptible as F. At any dose between 60 W* X-ray source power/5min and 240W/40min, O was lost at an amount equal to that of F, which necessitated the breaking of two C-O bonds; O also degraded by breaking only one bond, in which case the oxygen was not lost but formed a free radical. The free radicals produced by the homolytic scission of C-C bonds participated in reactions leading to degradation and crosslinking.

---

* The product of X-ray filament emission current and the potential difference between it and the X-ray anode.

Introduction

Fluoropolymers are known to degrade through homolytic bond scission when exposed to the flux of X-ray photoelectron spectrometers. Such fluoropolymers include Teflon PTFE [$-(CF_2-CF_2)_n$] [2], Teflon FEP [$-(CF_2-CF_2)_n-(CF_2-CFCF_3)_m$, 85:15 w/w] [3] and Teflon PFA [$-(CF_2-CF_2)_n-(CF_2-CFOC_3F_7)$, 97.5:2.5 w/w] [3]. Because degradation occurs under relatively mild conditions, it is always necessary to assure that the sample does not degrade significantly during data accumulation [2-4].

These studies showed that degradation proceeded in a similar fashion for all the Teflons so far mentioned: the scission of C-C and C-F bonds led to graphitization, crosslinking and the loss of low molecular weight species, as revealed by mass spectrometry. A decrease was seen in the amount of CF_2, as was a *gain* in the amount of CF_3: this means that $CF_2\bullet$ must have reacted with $F\bullet$ to produce substantial amounts of CF_3.

Teflon AF (amorphous fluorocarbon) is a newly available Teflon, with the advantage of solubility in certain perfluorinated solvents. It is, in fact, a perfluorinated dioxole [5,6]; the structure of the repeat unit for Teflon AF1600 (1600 indicates a T_g of 160^0C [6]) is seen in Figure 1. The presence of the heterocyclic structure makes Teflon AF particularly susceptible to photodegradation by X-rays. It is our experience that degradation becomes noticeable within 5 minutes, under our XPS normal operating conditions of 240 W. We consider it to be necessary to delineate those conditions necessary for XPS spectral accumulation with minimal degradation in this polymer, in order to properly obtain and interpret such spectra.

Experimental

Teflon AF1600 was purchased from DuPont as a 6% solution in perfluorinated solvent. It was further diluted 50% with Sigma Fluorinert FC-77 and spun at 4000 rpm onto a freshly

cleaned Si wafer. After drying for several minutes at room temperature and baking for 10 minutes at 110^0C, the solvent was completely removed by heating for 5 minutes at 165^0C, as recommended by manufacturer [7]. A film thickness of 3-4 μm was obtained.

X-ray photoelectron spectra were obtained on a VG ESCALAB Mark II instrument, using non-monochromated Mg K_α radiation at 1253.6 eV. Stray electrons were absorbed by a thin aluminum film positioned in front of the X-ray source. Emerging electrons were collected at a take-off angle of 30^0 from the surface, at a pressure of 2×10^{-9} Torr. High resolution spectra were obtained at an analyzer pass energy of 25 eV, at an experimentally determined resolution of 0.8 eV and a measurement error <0.1 eV.

No flood gun was used to reduce sample charging; instead, charge compensation was accomplished by fixing the binding energy of the graphitic degradation product at 284.7 eV [8]. In our original study of undegraded AF1600 [9], no such energy calibration markers were available; there, charge compensation was carried out by arbitrarily fixing the binding energy of the highest energy component of the C1s spectrum at 292.0 eV. A comparison of the two procedures indicated that the arbitrary procedure originally used gave binding energies 1.0 eV too low. All the peak energies in the present study have been corrected.

Samples were exposed to X-ray source powers varying form the normally used 240 W (12 kV, 20 mA) down to 60 W (6 kV, 10 mA). Spectra were recorded over radiation exposure times from 5 to 40 minutes, with a minimum dose of 60 W/5 min and a maximum dose of 240 W/40 min. Peak separations of the C1s, O1s and F1s envelopes were carried out subsequent to background subtraction, using an in-house nonlinear least-mean squares program with FWHM values experimentally determined on similar polymers. In the case of C1s spectra, where the $K_{\alpha3}$ X-ray satellite, lying 8.4 eV below the main peak, had a propensity to interfere with other peaks, it was subtracted out.

Mass spectroscopy analysis during X-ray exposure was carried out using VG SQ300 mass spectrometer mounted on the analysis chamber. Its mass scale was calibrated using a mixture of He, Ar and Xe gases, purchased for that purpose. Counts were displayed at 0.5 amu intervals, between 0 and 150 amu.

Results

High resolution C1s spectra for X-ray doses (power×time) , varying from minimum (60 W/5 min) to maximum (240 W/40 min), are seen in Figure 2. Examples of peak separation for C1s, O1s and F1s spectra, subsequent to a dose of 200 W/40 min, are seen in Figure 3. The XPS C1s spectrum of undegraded Teflon AF1600 has recently been succesfully assigned [9]. While the reader is referred to that study for the complete peak attribution, we review them here so that the present results may be better understood. A listing of the C1s, F1s and O1s peak binding energies obtained in that study and their attributions are presented in Table 1. The reasons for the attributions are to be found in the original study [9].

Spectral areas were obtained by computer-assisted integration after background subtraction; the experimentally determined error was found previously to be <3% of the peak area. A comparison of such values as a function of dose revealed the following:

C1s: A typical degradation spectrum, presented in Figure 2, indicates that the peaks may be separated into the original peaks (>287 eV) and the degradation products (<287 eV). The relative concentration of original peaks is referred to as $C_{undegraded}$ and that of the degradation products, $C_{degraded}$. As seen in Figure 2, the shape of the original peaks during degradation appears to be maintained. Further, the area of the entire envelope is maintained, as seen in the inset to Figure 2. This suggests that little or no C was lost during X-ray exposure. Another reason for believing so is that the shape of the undegraded C was maintained during degradation, highly improbably

if C atoms at different sites were lost, because their probabilities of bond breaking are expected to be different.

O1s: Oxygen was lost during degradation, as seen in the inset to Figure 3b; at any X-ray source power, it was lost at a linear rate and at any time, as a linear function of the X-ray source power; a spectral asymmetry, toward the lower binding energy side of the O1s peak, was resolved into new peaks with a slightly larger energy separation than the original two peaks, as seen in Figure 3b; both original peaks decreased at identical rates, which maintained the original peak ratios.

F1s: Fluorine was lost in a fashion similar to that of O, as seen in the inset to Figure 3c; no evidence was manifested of new components, and each peak decreased at a rate which maintained the original peak ratios. Here the loss of F atoms from different sites at the same probabilities is less surprising, given that (1) they are all bonded by one simple bond, rather than two, in the case of C, and (2) the binding energies for the three F sites are similar (i.e. the chemical shifts for F in different environment are small).

F/O: The F/O ratio was corrected for different sensitivities and inelastic mean free paths by dividing the F1s and O1s peak areas by their sensitivity factors and appropriate attenuation lengths. At any dose, the fractional losses of F and O were identical, the F/O ratio remaining, within experimental error, equal to 1.

The various XPS spectral changes may be used to evaluate the linearity of X-ray exposure with dose. Degradation may be defined as any of the following ratios: $C_{degraded}/C_{undegraded}$, $O_{lost}/O_{remaining}$ or $F_{lost}/F_{remaining}$. All such plots are well described by a linear relationship: an example is seen in Figure 4 for $C_{degraded}/C_{undegraded}$.

Mass spectroscopic analysis showed that the concentrations of fragments present before X-ray exposure began (H_2O^+ at 18.0 amu; CO^+ or N_2^+ at 28.0 amu; CO_2^+ at 44 amu) increased with time as the mass spectrometer quadrupole warmed up and species

adsorbed on the walls of the spectrometer were desorbed. Those fragments produced after X-ray exposure began (CF^+ at 31.0 amu; CF_2^+ at 50.0 amu; CF_3^+ at 69.0 amu and $C_2F_3O^+$ at 97.0 amu) reached their maximum concentrations during the first scan, followed by steady decreases; an example is seen in Figure 5. These trace amounts would not be evident in an XPS spectrum.

Discussion

The trace amount of C, detected by mass spectrometry is too low to be considered in our XPS analysis. While new peaks at lower binding energies indicates partial and total defluorination , as well as graphitization and crosslinking, no additional terminal CF_3 is formed, as found for other Teflons [2,3]. The area ratio of the five component peaks in the undegraded C1s spectrum, 1:1:1:2:1 [9], is maintained in the undegraded portions ($C_{undegraded}$) of all the degraded spectra (peaks 1-5 in Figure 3a).

The C1s spectrum in Figure 3a shows three new peaks produced on X-ray degradation; these peaks do not vary in position on degradation but, rather, only increase in intensity. They are attributed to the partial and total (lowest binding energy peak) graphitization of the original structure, as O and F are lost. While the structures contributing to the partially degraded peaks are unknown, and their energy positions cannot be used to confirm their structures with certainty, the C1s energy positions of graphite is well known; it appears at 284.7 eV [8] and is used in this study to compensate for charging.

O1s spectral analysis reveals the formation of new peaks at lower energies. The two original peaks (peaks 1 and 2 in Figure 3b), due to slightly different ether linkage environments [9], maintain their 1:1 ratio and their original peak separation of 1.1 eV while the new peaks (peaks 3 and 4 in Figure 3b) maintain a 1:1 area ratio at a slightly larger separation of 1.6 eV. Since the original peaks represent oxygen at two energetically different sites, and the ratio is maintained on degradation, this indicates that each site has

an identical propensity for degradation; the two new peaks evidently represent energetically different, but structurally similar, degradation products. It is difficult to identify these degradation products because (1) all bonds undergo scission at equal rates and (2) both O and F are continually lost. It is clear, however, that the degradation products have higher electron densities (i.e. lower binding energies) than the original environments; they may involve free radicals.

Because O was lost at a rate identical to that of F, and O loss requires the breaking of *two* bonds, ether linkages appear to be twice as susceptible to X-ray scission as are C-F bonds. Since the newly formed O1s peaks (peaks 3 and 4 in Figure 3b) indicate oxygen still retained in the polymer, their presence demonstrates an intermediate stage in the degradation process, where only one bond is broken.

F1s spectral analysis reveals neither new peak formation nor any shifts in peak binding energies. The three component peaks (peaks 1-3 in Figure 3c), due to CF_2, CF_3 and CF in order of decreasing binding energies, retain the 1:3:1 ratio of the original, undegraded material, again indicating that each F site has an equal propensity to degrade.

The following picture emerges: all bonds of any one element have the same susceptibility to X-ray degradation. While O and F are lost in identical amounts at any dose, O must break two bonds to do so while F, only one. This means that oxygen has a (~2×) greater susceptibility to degrade. O may also degrade without loss, by breaking only one of its bonds, as evidenced by the new peaks in the degraded O1s spectrum.

The homolytic scission of bonds under X-irradiation produces free radicals. Electron spin resonance studies [10] show them to be stable for long periods of time; they are capable of abstraction reactions which give rise to more stable free radicals, as well as of reaction with other free radicals, such reactions having extremely low activation energies. It is, thus, surprising that new CF_3 groups are not formed, and we can offer no explanation at this time.

The intensities of X-ray induced mass spectral fragments from Teflons PTFE, FEP and PFA all reached their maxima shortly after X-ray exposure began [2,3], after which they all steadily decreased; this was taken [2,3] to indicate the formation of a crosslinked surface layer impervious to these fragments. In the present case, however, the intensities of fragments from Teflon AF1600 began to decrease immediately; this is taken to mean that the higher susceptibility of this material to X-ray degradation causes the rapid onset of extensive surface crosslinking.

Conclusions

The degradation of Teflon AF1600 under X-ray exposure occurs with insignifiant C loss; both O and F are lost in equal amounts at any doses between 60 W/5 min to 240 W/40 min, although O must break twice as many bonds as F to do so. Oxygen also degrades without loss when only one bond is broken. The free radicals which remain participate in reactions leading to graphitization and crosslinking. Mass spectral analysis is consistent with the fact that Teflon AF1600 is highly susceptible to X-ray degradation, quickly forming crosslinks.

Acknowledgments

We thank the Natural Science and Engineering Research Council of Canada and The Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche du Québec for funding.

References

1. C. G. Wilson, *Introduction to Microlithography*, L. F. Thompson, C. G. Wilson, M. J. Bowden, Eds., American Chemical Society, Washington, DC, 1983, p. 140.
2. D. R. Wheeler and S. V. Pepeer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 226 (1982).
3. M. K. Shi, B. Lamontagne, A. Selmani and L. Martinu, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A12**, 44 (1994).
4. D. T. Clark and A. Dilks, in *Characterisation of Metal and Polymer Surfaces*, Academic Press, New York, 1977, Vol.2, p.101.
5. W. H. Buck and P. R. Resnick, DuPont Teflon AF Technical Information Bulletin 234435A.
6. E. Sacher, *Progr. Surf. Sci.*, **47**, 237 (1994).
7. DuPont Specialty Polymers Technical Information Bulletins H-16577-1 and H-52454.
8. E. Sacher, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **37**, 369 (1984).
9. E. Sacher and J. E. Klemberg-Sapieha, *J. Vac. Sci. Technol.*, accepted for publication.
10. See, e.g., J. Sohma and M. Sakaguchi, *Adv. Polym. Sci.*, 20, 111 (1976).

Captions

Tables

Table 1 Teflon AF1600 XPS peak attributions, from Ref. [9].

Figures

Figure 1 The structure of the Teflon AF1600 repeat unit.

Figure 2 Typical C1s spectra of Teflon AF1600 (power source=200 W), and C1s total area vs X-ray dose. Inset: C1s peak area as a function of X-ray dose.

Figure 3 Peak separation of (a) C1s, (b) O1s, (c), F1s spectra of Teflon AF1600 subsequent to a radiation dose of 200 W, 40 min.; O/C and F/C vs dose, the ratios are normalized to maximal values. Insets to (b) and (c): O/C and F/C ratios, respectively, as a function of X-ray dose.

Figure 4 Plot of $C_{degraded}/C_{undegraded}$ vs dose, demonstrating degradation linearity with X-ray exposure.

Figure 5 Mass spectra of fragments produced on exposure of Teflon AF 1600 to X-rays at a source power of 120 W. The background spectrum, at t=0, has been subtracted.

Table 1

XPS spectrum	Relative Ratio	Binding Energy (eV)	Attribution Fig. 1
	1	292.0[a]	position 1
	1	291.1	position 2
C1s	1	289.9	position 3
	2	289.0	position 4
	1	287.9	position 5
O1s	1	538.2	(C-O-C)[b]
	1	537.15	(C-O-C)[c]
	1	687.5	CF_2
F1s	3	686.5	CF_3
	1	685.5	CF

a. Peak arbitrarly placed at 292.0 eV; see ref. [8].

b. Adjacent oxygen in Figure 2.

c. Outer oxygen in Figure 2.

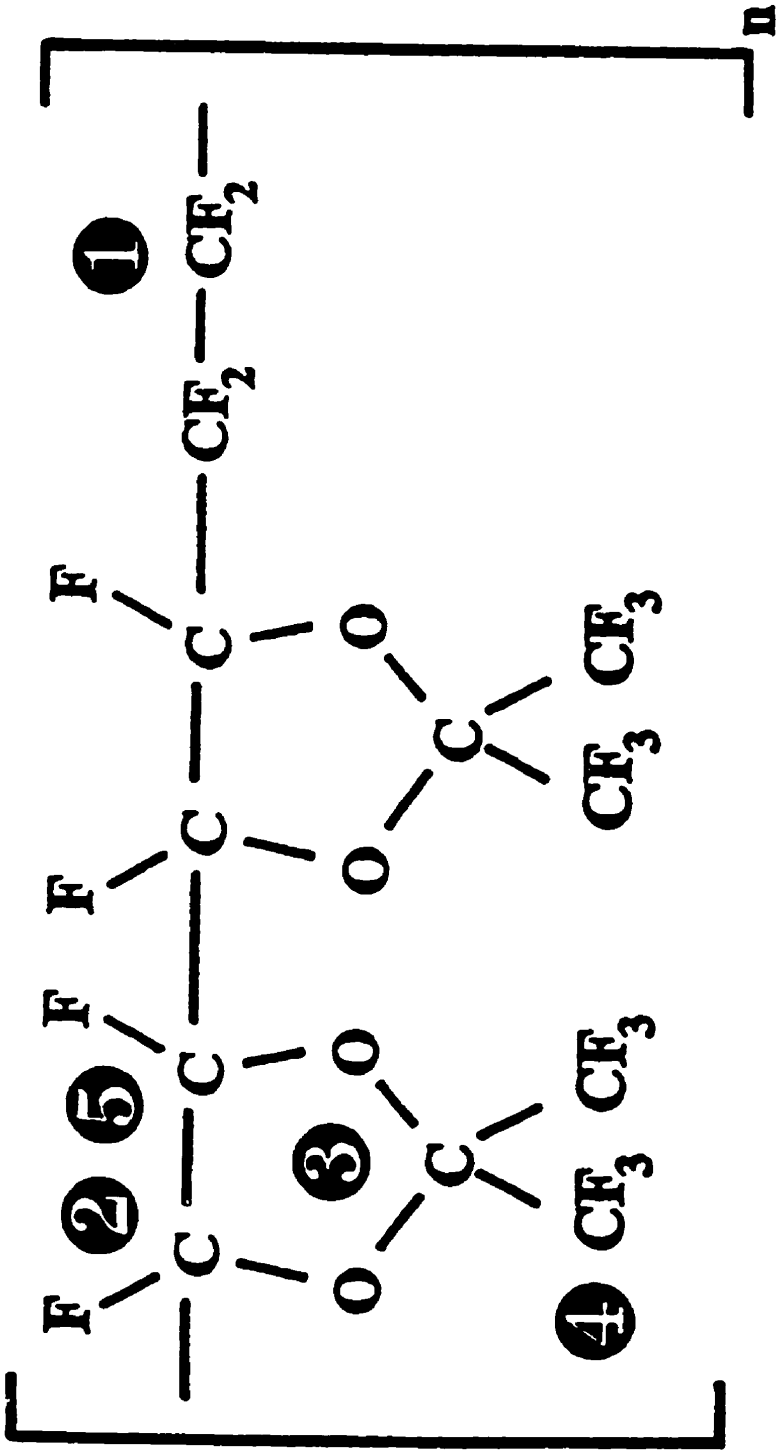


Figure 1

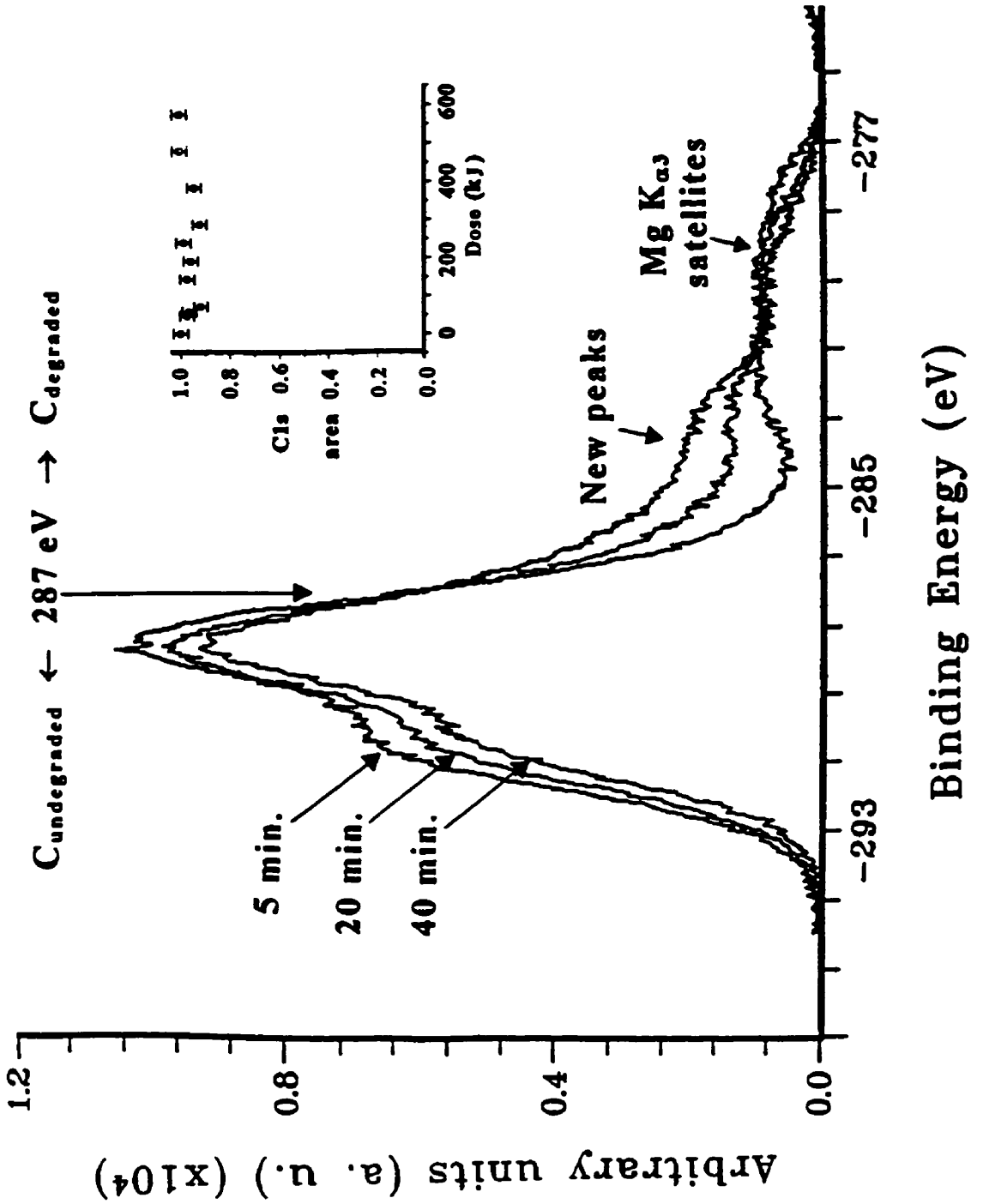

Arbitrary units (a. u.) (x10⁴)
1.2
0.8
0.4
0.0
Binding Energy (eV)
−293
−285
−277
C_undegraded ← 287 eV → C_degraded
5 min.
20 min.
40 min.
New peaks
Mg Kα satellites
C1s area
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
200
400
600
Dose (kJ)

Figure 2

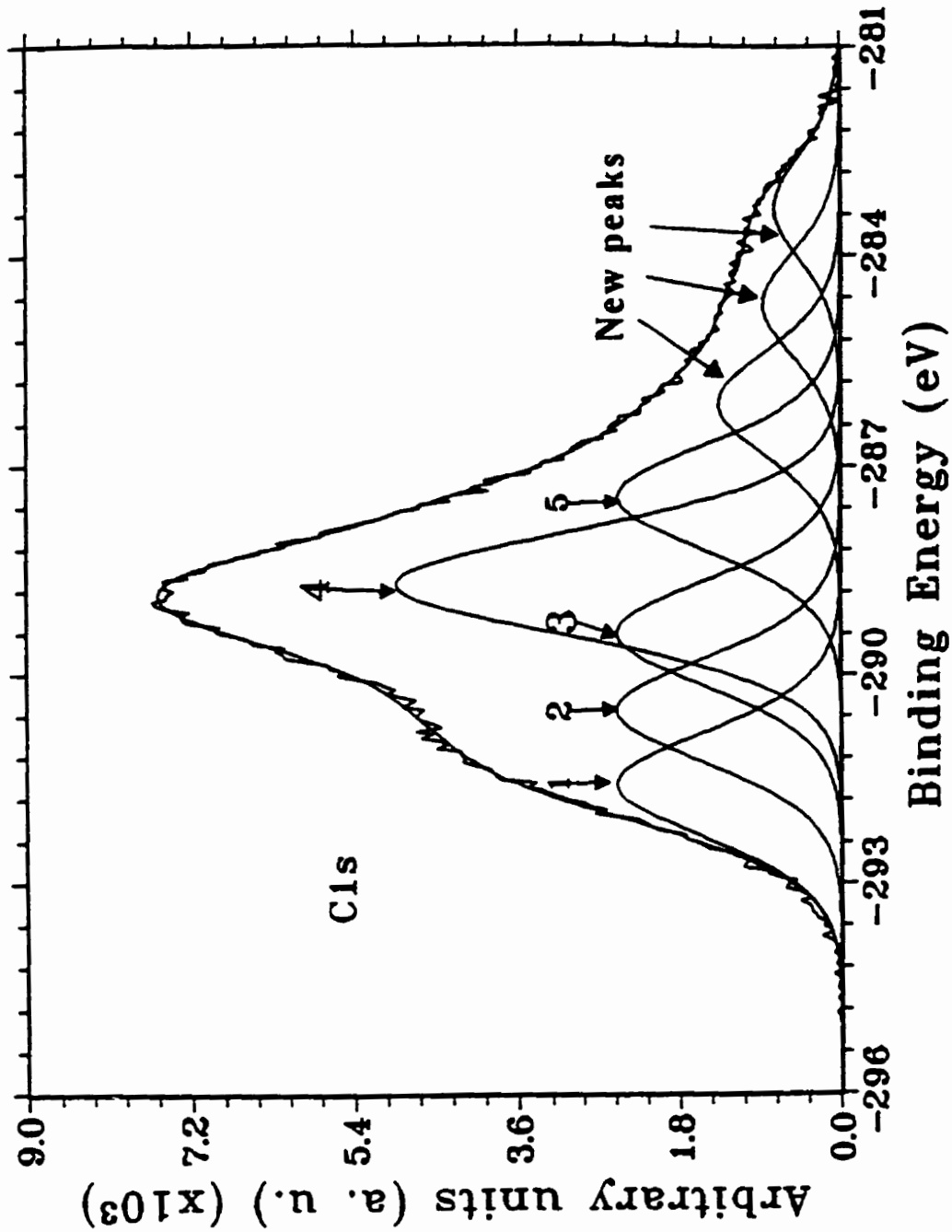

C1s
New peaks
1
2
3
4
5
Arbitrary units (a. u.) (x10³)
9.0
7.2
5.4
3.6
1.8
0.0
-296
-293
-290
-287
-284
-281
Binding Energy (eV)

Figure 3a

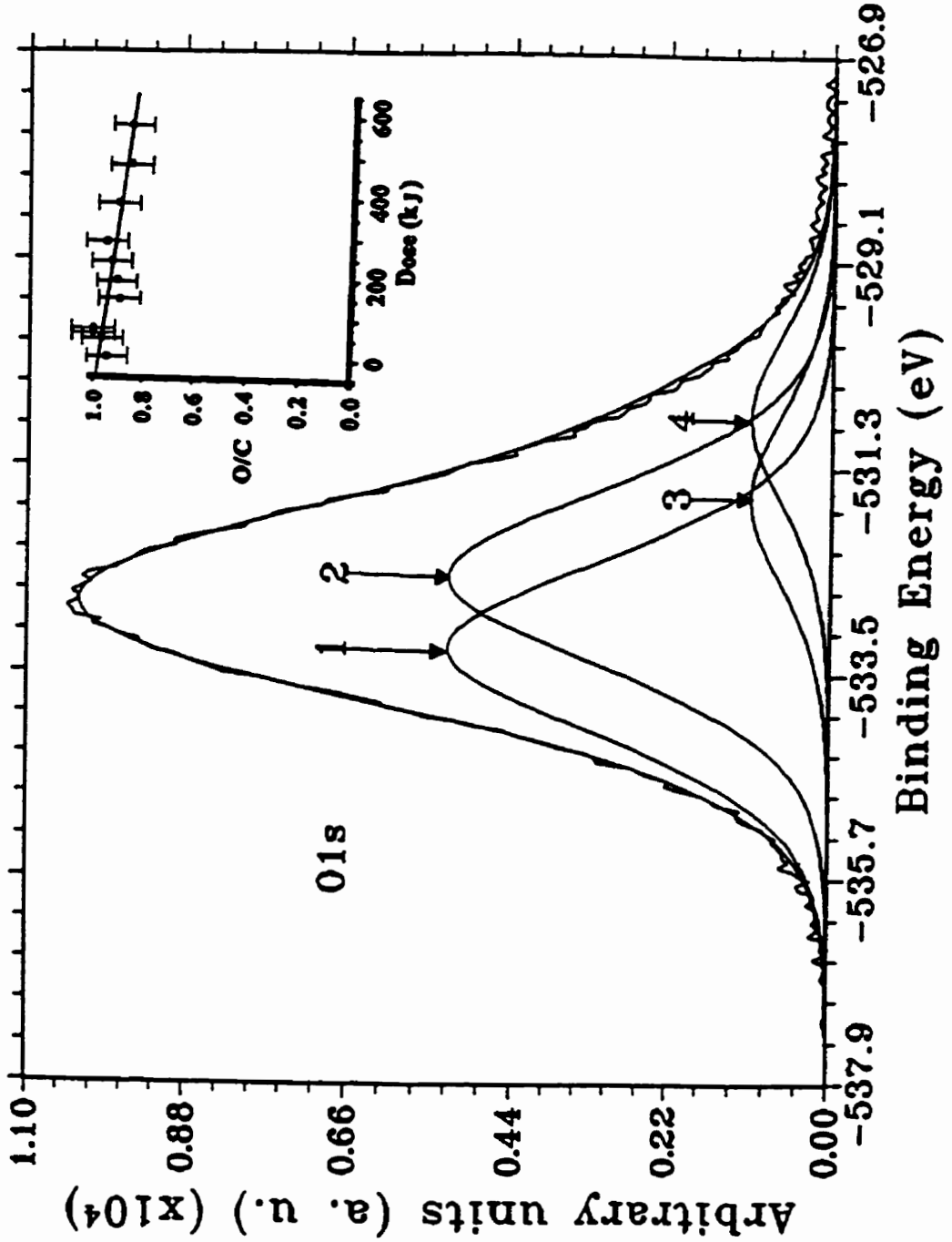

Arbitrary units (a. u.) (x10⁴)
1.10
0.88
0.66
0.44
0.22
0.00
-537.9
-535.7
-533.5
-531.3
-529.1
-526.9
Binding Energy (eV)
O1s
1
2
3
4
O/C
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
200
400
600
Dose (kJ)

Figure 3b

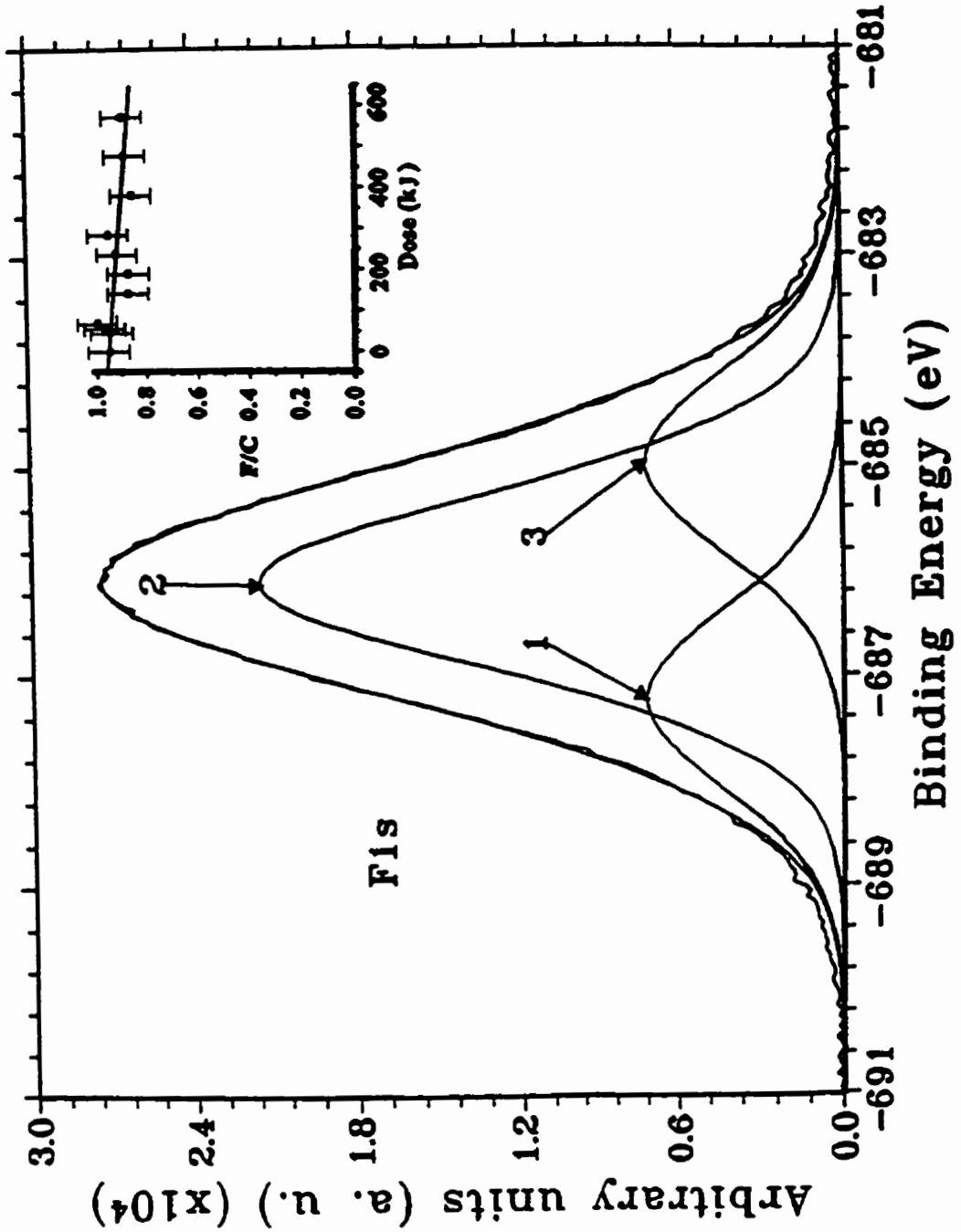

F1s
1
2
3
Arbitrary units (a. u.) (x10⁴)
3.0
2.4
1.8
1.2
0.6
0.0
Binding Energy (eV)
-691
-689
-687
-685
-683
-681
F/C
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Dose (kJ)
0
200
400
600

Figure 3c

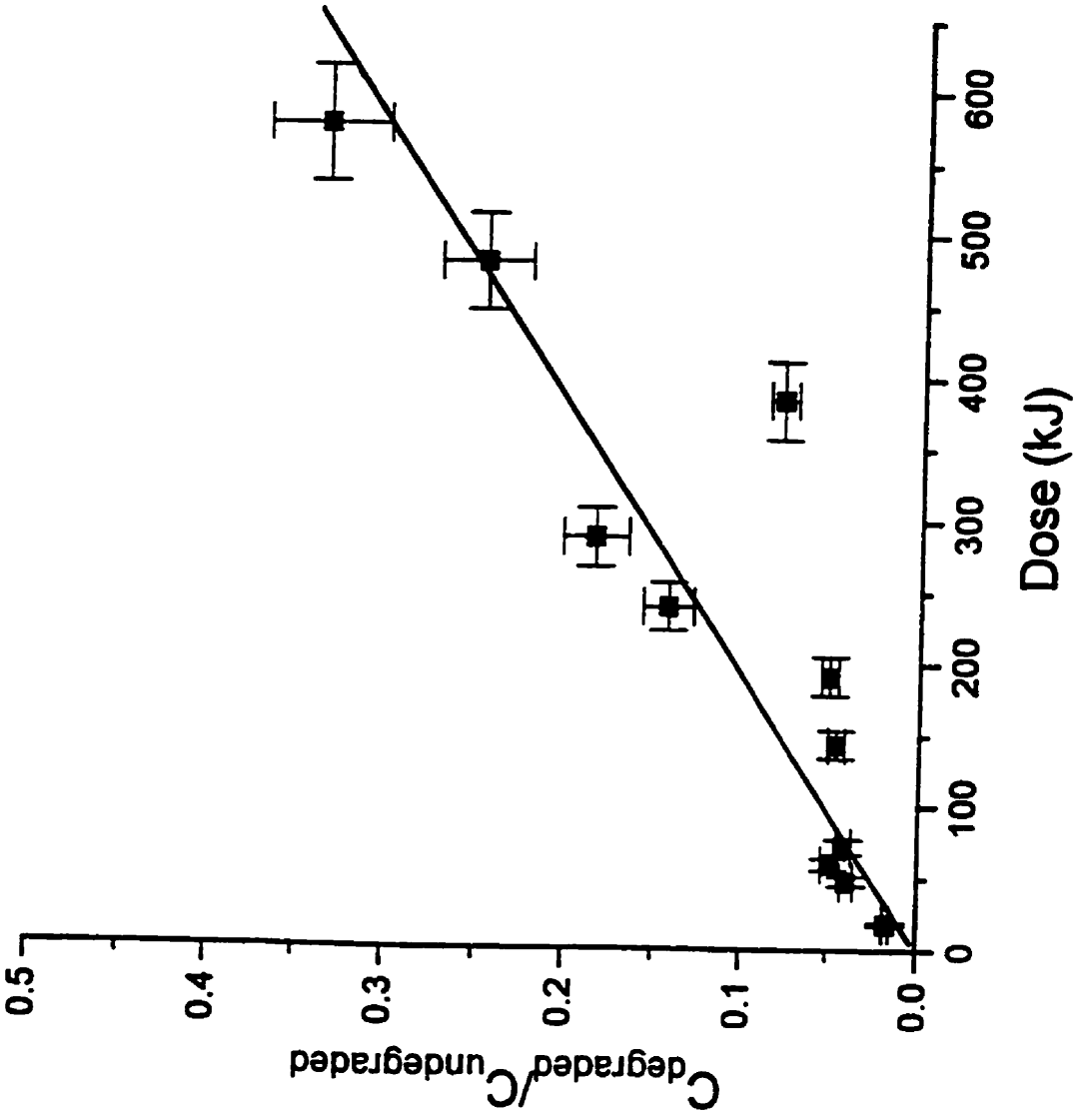

0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
$C_{degraded}/C_{undegraded}$
0
100
200
300
400
500
600
Dose (kJ)

Figure 4

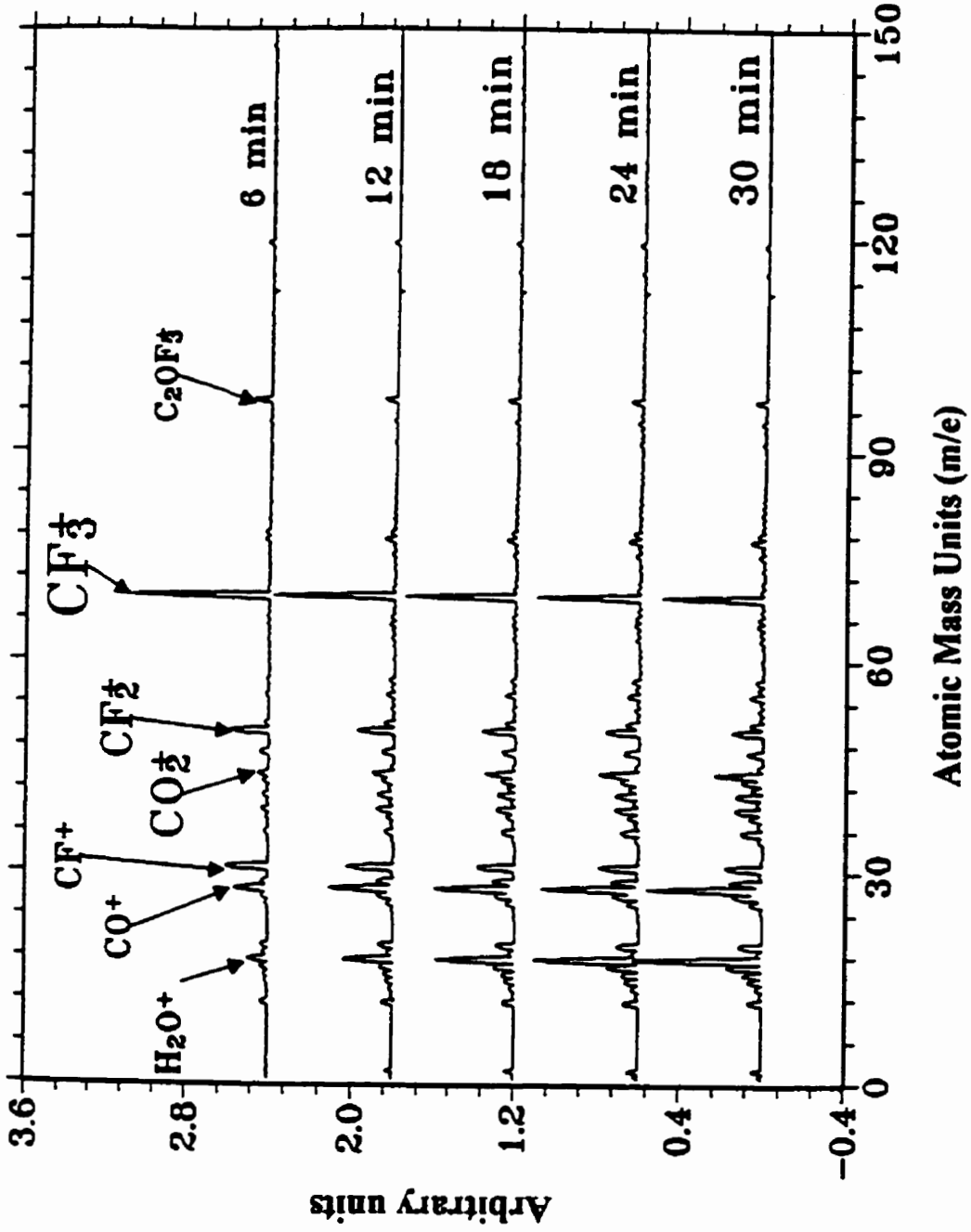

Arbitrary units
3.6
2.8
2.0
1.2
0.4
−0.4
0
30
60
90
120
150
Atomic Mass Units (m/e)
6 min
12 min
18 min
24 min
30 min
H_2O^+
CO^+
CF^+
CO_2^+
CF_2^+
CF_3^+
$C_2OF_3^+$

Figure 5

4.2 Interactions chimiques à l'interface Cu/Téflon AF1600

L'étude de l'interface métal/polymère est d'une importance majeure pour la compréhension des mécanismes microscopiques impliqués dans le phénomène d'adhérence. La nature, la force et le nombre des liaisons chimiques formées en utilisant différentes méthodes de dépôt déterminent essentiellement l'adhérence entre les deux composants. Au cours de cette étude, l'XPS a été utilisé comme technique principale de caractérisation, puisque les réactions chimiques *à l'interface* constituent notre intérêt primordiale. Par conséquent, les épaisseurs des couches déposées, d'environ 30±5Å, ont été limitées par la profondeur de l'analyse XPS, qui est environ 60-70Å. Les méthodes de dépôt employées pour réaliser la métallisation du Téflon AF1600 sont: évaporation, pulvérisation et dépôt par laser (laser MOCVD). En utilisant différentes techniques de métallisation nous avons accédé à une variété de réactions, afin de pouvoir comparer ces méthodes et, finalement, de mieux comprendre la nature chimique de l'interface cuivre/Téflon AF1600.

4.2.1 Évaporation et pulvérisation.

L'évaporation et la pulvérisation constituent des méthodes relativement simples, qui peuvent être facilement appliqués dans l'industrie micro-électronique. Une étude comparative, qui porte sur les similarités et les différences entre l'évaporation et la pulvérisation a été réalisée. Ainsi, dans les deux cas, on a détecté la graphitisation et la réticulation des chaînes polymèriques conséquence directe d'une perte uniforme des atomes de fluor (≈10%) et d'oxygène (entre 10% et 30%). La formation des carbures C-Cu (approximativement 50% des atomes de C), a aussi été observée dans les spectres de C1s et de Cu $2p_{3/2}$. La différence de 10% peut être expliquée par la formation des liaisons Cu-C, où le C provient d'une co-déposition de carbone des différents fragments organiques (par dégazage des parois ou des vapeurs d'huile de la pompe à diffusion).

L'oxygène est faiblement dégagé de la surface pendant l'évaporation tandis qu'il est perdu en grandes quantités lors de la pulvérisation (30% après 8 min). Les atomes de Cu^0 se retrouvent dans la couche évaporée, dans un rapport constant d'environ 50% (liaisons métalliques pour les couches épaisses) , tandis que le cuivre pulvérisé réagit *entièrement* avec le Téflon AF, jusqu'au moins 50Å, avec la formation des carbures et fluorures. La réaction *totale* du cuivre est justifiée par le calcul des concentrations de Cu-C, Cu-F, Cu-F_2 et, éventuellement Cu-F_n (nécessaire pour la conservation de la masse dans le bilan total). Même si le Cu^0 et le Cu^I ont des énergies de liaisons similaires, le pic du $Cu2p_{3/2}$ est complètement rempli par le Cu^I-C. En plus, la présence de Cu^0 n'est pas visuellement évidente. Le paramètre Auger a été utilisé afin de différentier le Cu^0 et Cu^I. Les dommages plus intenses induits par la pulvérisation s'expliquent par les énergies différentes impliquées dans le procédé de dépôt. Ainsi, l'énergie cinétique des atomes de cuivre pulvérisés sur la surface du Téflon est approximativement un ordre de grandeur plus élevée que l'énergie de condensation, ce qui détermine les réactions de surface pour l'évaporation. Les résultats expérimentaux et leurs interprétations ont été résumés dans les articles "*The Deposition of Copper onto Teflon AF1600: an XPS Comparison of Vapor Deposition and Sputtering*", soumis dans la revue Metallized Plastics, et "*Copper Metallization of Teflon AF, Using Evaporation and Sputtering, for Multilevel Interconnect Devices*", publié dans Microelectronic Engineering.

"The Deposition of Copper onto Teflon AF1600: an XPS Comparison of Vapor Deposition and Sputtering"

D. Popovici, J. E. Klemberg-Sapieha, G. Czeremuskin, A. Alptekin, L. Martinu, M. Meunier et E. Sacher, Metallized Plastics V, 1966, édité par K. L. Mittal, accepté.

THE DEPOSITION OF COPPER ONTO TEFLON AF 1600: AN XPS COMPARISON OF VAPOR DEPOSITION AND SPUTTERING

D. Popovici, J. E. Klemberg-Sapieha, G. Czeremuszkin, A. Alptekin, L. Martinu, M. Meunier and E. Sacher

Département de Génie Physique and
Groupe des Couches Minces
École Polytechnique de Montréal
C. P. 6073, Succursale Centre-Ville
Montréal, Quebec H3C 3A7, Canada

Key-words: interconnects, copper, Teflon AF 1600, vapor deposition, sputtering, adhesion

ABSTRACT

Electron beam evaporation and sputtering were used to deposit copper onto Teflon AF 1600. Cu / polymer interfacial interactions were followed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scratch tests were used to determine interfacial adhesion. Both evaporation and sputtering led to the loss of fluorine, as well as the formation of C-O• free radicals and Cu-C interfacial bonding. Additionally, the higher energies of sputter deposition led to the loss of oxygen and the formation of inorganic fluorides. The adhesion of copper was greater in the case of sputtering.

INTRODUCTION

The need of the semiconductor industry to increase signal transmission speeds beyond the present limit of 300 MHz requires faster transmission lines. This is because the overall speed of large, high density chips is presently not limited by the transistor speed but, rather, by the

on-chip circuits that connect them [1]. Specifically, the resistance (R) of the conductors and the capacitance (C) of the insulators cause what is known as an "RC" time delay, which limits the chip speed when it is larger than the inherent delay time of the transistor. The goal of the microelectronics industry, of reducing the RC time delay, must be achieved for smaller dimensions and larger die sizes. This is a difficult challenge, for interconnects with smaller cross sections have higher resistances, as do the longer lines found in larger dies. Further, thinner dielectrics have higher capacitances. Thus, one is limited to any of three ways to reduce the RC delay time: (1) decrease R by using a higher conductivity metal, (2) decrease C by using dielectrics having lower dielectric constants and (3) decrease the lengths of the metal lines by using multilevel interconnect devices.

Copper, for example, having a resistivity 65% of the presently used aluminum [1], is seen as the most promising alternative, while fluoropolymers such as the Teflons, which have dielectric constants near 2, are seen as potential replacements for polyimides and SiO_2. The well-known chemical inertness of the fluoropolymers has created a strong interest in information on the metal-fluoropolymer interface and any specific reactions between them, in situations in which strong interfacial adhesion is required. This is the case for multilevel interconnect devices, which are made of alternating layers of polymer and metal. Thermal and hygroscopic expansion coefficient mismatches introduce interfacial stresses during the fabrication process. Any tendency to breakdown of the device due to these stresses must be prevented by strong interfacial adhesion [2].

In the present work, we consider the copper / Teflon AF 1600 interface. Copper provides benefits from a reduced resistivity and a relatively good electromigration resistance. In addition, it can be deposited with excellent step coverage and is capable of filling narrow, high aspect ratio contacts and vias. It can also be deposited at relatively low temperatures, which is a technological advantage [3]. Teflon AF 1600, the Teflon we have chosen to consider, is a copolymer of 35% tetrafluorethylene (TFE) and 65% 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole (TDD) and is manufactured by DuPont; it has the repeat unit structure -(TFE)-$(TDD)_2$-. Teflon AF 1600 has the distinct advantage of being soluble in perfluorinated solvents, permitting its deposition by spin-on techniques [4].

The copper metallization of different types of Teflon, such of Teflon PFA and FEP has been studied in our laboratory in an attempt to elucidate chemical interactions at the interface [5,6]. That work showed these surfaces to be relatively stable to attack. In our previous study of copper deposition onto Teflon AF1600 [7], we provisionally related copper adhesion to the presumed formation of Cu-O bonds at the interface. Here, we consider specific reactions, basing ourselves on separated peaks of XPS spectra.

EXPERIMENTAL

The copper / Teflon AF 1600 interface was studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), which is a convenient method because of its high surface sensitivity. The base pressure in the analysis chamber of our VG ESCALAB 3 Mark II was 10^{-9} Torr. The spectral resolution for our Mg K_α source was measured to be 0.8 eV. The XPS spectra were accumulated under conditions of minimal exposure of the X-ray source (10 mA and 6 kV), in order to avoid degradation of the Teflon interface during analysis [8].

Teflon AF1600 was purchased from Du Pont as a clear solution containing 12% solids and was further diluted 50% in Sigma Fluorinert FC-77 before application. For both vapor deposition and sputtering, the Teflon AF1600 substrate was spun onto a freshly cleaned Si wafer at a spin speed of 3000 rpm. After air drying at room temperature, the samples were baked at 115^{0}C for 15 minutes and then annealed at 165^{0}C for 5 minutes. To obtain maximum uniformity of coating thickness and enhanced adhesion, a supplementary heating was performed at 300^{0}C for 15 minutes, as recommended by the manufacturer [4]. A final Teflon thickness of 1-2 μm was obtained.

The spectrometer possesses a preparation chamber where vapor deposition and sputtering were carried out without exposing the samples to air. Our evaporation unit is an electron beam evaporator similar to the one developed by Waldrop and Grant [9,10]. A thin wire of pure copper was positioned 9 cm from the sample and biased at +6 kV. A nearby wire filament acted as an electron source. Evaporation of the target took place for electron

bombardment currents of 15 mA, at a pressure of 2×10^{-8} Torr. An evaporation rate of 2 Å / sec and vapor deposition times of 2, 4, 6 and 12 seconds gave nominal copper layer thicknesses of about 4, 8, 12, and 24 Å respectively.

Our sputtering unit was also mounted in the preparation chamber of the spectrometer. The target was a 99.99 % pure copper plate and was sputtered by Ar^+ ions at an energy of 6 kV. The intensity of the Ar beam was controlled by a focusing electrostatic lens, using an excitation potential of 4 kV. The Teflon samples were positioned at a distance of 5 cm from the sputter source at an angle of 65^0. A sputtering rate of 4 Å / min and sputtering times of 1, 2, 4, and 10 minutes gave nominal copper layer thicknesses of 4, 8,16 and 40 Å, respectively (in the case of sputtering, our angle-resolved studies showed that there is no metallic copper layer on the Teflon AF 1600 surface but, rather, the reacted copper is uniformly distributed throughout the observable depth).

For evaporated copper, two sorts of samples were used for the measurement of interfacial adhesion: after the evaporation of 0.15 μm of high purity copper onto 0.7 μm Teflon substrates on glass, one sample was post-annealed in vacuum at 200^0C for 30 minutes. Interfacial adhesion was determined by a microscratch tester (MST) developed at CSEM, Switzerland [11], using a Rockwell C hemispherical diamond stylus of 0.8 mm radius. At a table speed of 5 mm/min, a progressively increasing load, ranging from 0.01 to 3 N, was applied at a rate of 1 N/min, and the critical load and the failure type were determined from optical examination, using an optical microscope and a SEM. For both non-annealed and annealed samples, five scratch tests were carried out and the results were averaged.

Spectral peaks were separated using an in-house nonlinear least-mean squares program. The Gaussian / Lorentzian ratios and FWHM values used were those determined by us for other fluoropolymers. A Shirley background subtraction was used prior peak separation and charge compensation was carried out by peak alignment: the Cu $2p_{3/2}$ peak for the thickest vapor-deposited copper layer was arbitrarily placed at a binding energy of 931eV, which is a value attributed to bulk metallic copper[12]. This places the major F1s peak, to be discussed below,

at 687.3eV. This shift, subsequently carried out for all the samples, gave C1s, O1s and F1s peak alignments for all the spectra to within ±0.1eV.

The relative concentration of each element of interest was determined from the peak area divided by atomic sensitivity factors determined in our laboratory. To compare elements having different electronic mean free paths, the concentrations were corrected using the ratios of the mean free paths of the elements being compared [13].

RESULTS

Vapor deposition

1) C1s spectra.

A typical C1s spectrum on Cu deposition is presented in Fig. 1. The pure Teflon AF 1600 [14] is shown as an insert; it is easily recognizable in the metallized spectrum above a binding energy of 287 eV. The new contribution arising at lower binding energy was too wide to accommodate one peak. Three supplementary peaks, placed at 287.3, 285.4 and 283.7 eV were necessary to fit the envelope. A fourth peak was infrequently required at 282.0 eV but there are serious doubts about its physical meaning; its relative area represents 4.6% or less of the total area. Peaks 1,2 and 3 are attributed to C-CF, C-C and C-Cu, respectively. The evolution of these three peaks is shown in Fig. 1b. Peak 3, which is associated with carbide formation, increases linearly. Because it does not extrapolate to zero, there is evidently a high initial rate of carbide formation.

Peaks 1 and 2 are due to the partial and total loss of fluorine, respectively. These processes occur at the onset of deposition and remain constant thereafter. Their similar evolution suggests that both processes are triggered by the initial deposition of copper.

2) F1s spectra.

A typical F1s spectrum is presented in Fig. 2a. The area under the envelope decreases slowly, showing a total loss of about 10% fluorine, which is in good agreement with the degradation

of carbon shown in the C1s spectra. As reported in an earlier paper [14], the fluorine spectrum in pure Teflon AF 1600 may be separated into three peaks, assigned to CF, CF_2 and CF_3, in the ratio 1:1:3. The evolution of the F1s peaks is shown in Fig. 2b. The original three peaks decrease essentially in the same ratio of 1:1:3, suggesting that the fluorine is lost uniformly.

3) O1s spectra.

Fig. 3a shows a typical O1s spectrum. It was separated into four peaks, the two original peaks of Teflon AF 1600 at 532.6 and 533.4 eV and two newer ones at 529.6 and 530.4 eV, appearing on copper deposition. Pairs of peaks, at identical chemical shift indicate that the two slightly different oxygen environments of teflon AF 1600 have equal probabilities of attack.

The chemical shift of the newer peaks toward lower binding energies indicates a more electronegative environment, suggesting the possible generation of oxygen free radicals via O-C bond breaking. Thus, the formation of -O• is expected to produce a shift to lower binding energies; the -C•simultaneously produced may react with another similar free radical to form C-C bonds, contributing to peak 2 in the previously discussed C1s spectrum, or is obscured by other peaks. Another possible attribution of the new peaks, the formation of C-O-Cu, is discounted because associated C1s and $Cu2p_{3/2}$ spectra do not exist.

The evolution of the O1s peaks is shown in Fig. 3b. Vapor deposition occurs with little loss of oxygen. The rate of formation of oxygen free radicals is higher at the beginning before falling to a constant value.

4) $Cu2p_{3/2}$ spectra

A typical $Cu2p_{3/2}$ spectrum is presented in Fig. 4a. As the amount deposited increases,, the envelope becomes narrower, with FWHM values decreasing from 2.48 to 1.8 1eV, indicating the noticeable presence of Cu^0. As already mentioned, this latter peak was arbitrarily placed at 931eV. The relative concentration of carbide present at the interface was determined from the ratio between the total amount of copper and the concentration of C-Cu measured from the C1s spectra. This ratio remained essentially unchanged, showing that about 50% of the

deposited copper remained in the metallic state. The evolution of the Cu^I peak and the carbide peak from C1s spectra are shown in Fig. 4b.

Sputtering

In general, sputtering spectra present characteristics similar to those found for vapor deposition. The positions of the separated peaks remain identical to those in the case of vapor deposition to within ±0.1eV. Nevertheless, there are several differences in the evolution of the peaks. Further, some new peaks indicate the formation of additional species.

1) C1s spectra.

There are no important differences compared to the vapor deposition spectra. Similar evolutions are found for the C-CF, C-C and C-Cu peaks, as seen in Fig. 5.

2) F1s spectra

As shown in Fig. 6a, the F1s spectrum indicates a new peak at a binding energy of 682.5eV. Its evolution, presented in Fig. 6b, indicates it increases with the amount of coverage. It is attributed to F^- [15].

3) O1s spectra.

Unlike evaporation, where the loss of oxygen was negligible, the amount of oxygen lost on sputtering was about 30%. The total amount of oxygen declined at the onset of the deposition before stabilizing after 4 minutes. The loss of bonded oxygen from the continually forming C-O• free radicals accounts for this behaviour. An equilibrium between these two oxygen species is established after several minutes, as seen in Fig. 7.

4) $Cu2p_{3/2}$ spectra.

The $Cu2p_{3/2}$ spectrum, which is presented in Fig. 8a, differs qualitatively from the vapor deposited copper spectrum in Fig. 4a. The position of the major peak during sputtering was established, relative to the fluorine peak at 687.3eV, to be at 932.0eV; this indicates that there

is no Cu^0 left unreacted, nor is any found visually. A new structure develops at the higher binding energy side of the $Cu2p_{3/2}$ spectrum. Two additional peaks, at 934.3eV and 936.0eV, are necessary to fit the envelope. These positions suggest a second, more electropositive, Cu^I environment and the presence of Cu^{II}, respectively. In addition, the presence of a shake-up (not shown) is clear proof for the Cu^{II} state. Based on a comparison of Cu^I, Cu^{II} and F^- concentrations in Fig. 8b, the peaks at 934.3eV and 936 are attributed to CuF and CuF_2, respectively. As is further seen in Fig. 8b, the Cu / C ratio suggests the formation of a Cu_nC species.

Adhesion results

a) **Vapor deposition**

For unannealed samples, failure during the scratching procedure, began at an average load of 0.12 N. With increasing load, small Cu delaminations were evident at 1.65 N and, at an average 2.21 N, larger Cu delaminations were seen. In the post-annealed case, tiny cracks appeared at an average 0.28 N. As the force increases, these tiny cracks became small delaminations along the path. It appears that failure under tension, occurring at early stage for nonannealed samples, delays the delaminations to higher force values. Nevertheless, failure in unannealed samples began earlier than in annealed ones. While both samples showed weak adhesion properties, annealing had a positive effect.

b) **Sputtering**

For unannealed samples, failure manifested itself as the sudden onset of cracks and delaminations at a load of 0.56 N. Annealing at 200^0C caused some cracking of the copper coating without delamination, suggesting a marked increase in adhesion. Evaluation of the adhesion in areas between the cracks showed substantially improved adhesion values: failure occurred as plastic deformation, with delamination at 2.04 N.

DISCUSSION

An overall picture of the chemical reactions provoked by evaporation and sputtering may be gained from an analysis of the XPS spectra. The driving force for such reactions, on the deposition of evaporated copper, is the energy of condensation of the metal [16]. The increased temperature at the interface induces degradation reactions in the initial structure, as revealed by the XPS apectra; these processes occur only on initial deposition. Degradation is due to the uniform loss of fluorine, as revealed in Fig. 2b. The copper bonds uniquely to carbon, forming carbide throughout the deposition, although approximately half of the depositing copper atoms remain in the metallic state in the thickness range used. There is no important oxygen loss, although modifications of the pure Teflon AF 1600 O1s spectrum indicate single bond breaking of the oxygens of the dioxole ring, to produce free radicals. No evidence of C-O-Cu bond formation was found in this analysis..

In the case of sputtering, the kinetic energy of the copper atoms, which is at least an order of magnitude greater than the condensation energy released by the evaporated copper [17], leads to new reactions. The depositing copper reacts entirely, with the formation of carbide and fluoride species, while the carbon spectrum indicates degradation processes similar to those found in the case of evaporation. Oxygen is lost during sputtering: the intense energy causes not only single bond breaking to produce -C-O•, but the breaking of the second C-O bond, as well, resulting in the loss of oxygen atoms. While C-F bonds are broken, not all the F is lost: some is retained as copper fluorides. As shown in Fig. 8b, correlations between Cu and F concentrations reveals a consistent overall picture of chemical reactions at the interface. No such attempt at analysis was made in our previous study [7], where the new feature in the C1s spectrum was provisionally attributed to the formation of both C-C and Cu-O-C bonds. The present, more complete and accurate study, gives no indication of Cu-O-C formation. Rather, copper reacts exclusively with carbon during both evaporation and sputtering.

For both vapor deposited and sputtered copper deposition, adhesion is less than desired. For unannealed samples, the copper delamination values appear to correlate qualitatively with the extent of Cu-C bonding at the copper-fluoropolymer interface. Annealing shows substantial

improvement, with adhesion values increasing in both cases. The reason for these marked improvements is presently being investigated.

CONCLUSIONS

XPS analysis was used to assess the interaction of vapor deposited and sputtered copper with Teflon AF 1600. For evaporation, half of the depositing copper reacted at the interface, forming carbide.

The higher energies of the incident atoms on sputtering led to the total reaction of copper, even at thickness equivalents in excess of 10 monolayers. Carbide and fluoride formation were the principal reactions. Reacted copper did not remain accumulated at the Teflon surface but, rather, was uniformly distributed throughout the observation depth. Metal adhesion was stronger in the case of sputtering, increasing on annealing at 200^{0}C.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and by the Fonds pour la Formation de Chercheurs et Aide à la Recherche du Québec.

REFERENCES

[1] S. P. Murarka, R. T. Gutmann, A. E. Kaloyeros and W. A. Lanford, Thin Solid Films, 236, 275 (1993).

[2] E. Sacher, Prog. Surf. Sci, 47, 273 (1994).

[3] P. Singer, Semiconductor International, p.52, November1994.

[4] DuPont Specialty Polymers, Technical Information Bulletins H-16577-1 and H-52454.

[5] M. K. Shi, B. Lamontagne, A. Selmani and L. Martinu, J. Vac. Sci. Technol., A 12, 44 (1994).

[6] M. K. Shi, B. Lamontagne, L. Martinu, E. Sacher, M. R. Wertheimer and A.Yelon, J. Vac. Sci. Technol., A 12, 804 (1994).

[7] M. K Shi, J. E. Klemberg-Sapieha, G. Czeremuszkin, L Martinu and E. Sacher, Proc., ISPC-12, Minneapolis, August 1995.

[8] D. Popovici et al., to be published.

[9] J. R. Waldrop and R. W. Grant, J. Vac. Sci. Technol.,A1, 1553 (1983).

[10] J. R. Waldrop, P. Kowalczyk and R. W. Grant, J. Vac. Sci. Technol., 21, 607 (1982).

[11] C. Julia-Schmutz and H. E. Hintermann, Surf. Coat. technol., 48, 1(1991); P. Leroux, A. Raveh, J. E. Klemberg-Sapieha and L. Martinu, Proc. 1993 Ann. Tech. Conf. Soc.Vac. Coaters, Albuquerque, NM, p. 472.

[12] Vacuum Generators Scientific Technical Bulletin.

[13] R. Ke, R. T. Haasch, N. Finnegan, L. E. Dottl, R. C. Alkire and H. H. Farrell, J. Vac. Sci. Technol., A14, 80 (1996)

[14] E. Sacher and J. E. Klemberg-Sapieha, J. Vac. Sci. Technol., submitted

[15] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Mulinberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin- Elmer Corporation, Eden Prarie, MN, 1979).

[16] R. E. Honig, RCA Rev., 18, 195 (1957).

[17] C. I. Maissel, R. Glang, *The handbook of Thin Film Technology*, eds. Mc Graw-Hill, NY, 1970.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1a: C1s spectrum for 12 seconds of vapor deposition. Peaks 1, 2 and 3 are attributed tothe formation of C-CF, C-C and Cu-C, respectively.

Figure 1b: Evolution of the newly formed C1s on evaporation.

Figure 2a: F1s spectrumfor 2 seconds of vapor deposition.

Figure 2b: Evolution of the F1s peaks , as well as the total amount of fluorine, on vapor deposition.

Figure 3a: O1s spectrum for 6 seconds of vapor deposition.

Figure 3b: Evolution of the O1s peaks, as well as the total amount of oxygen,on vapor deposition.

Figure 4a: $Cu2p_{3/2}$ spectrum for 6 seconds of vapor deposition.

Figure 4b: Evolution of Cu^0 and Cu^I (estimated from peak 3 of the C1s spectrum, assuming CuC formation).

Figure 5: Evolution of the newly formed C1s peaks on sputtering.

Figure 6a: F1s spectrum for 10 minutes of sputtering.

Figure 6b: Evolution of the F1s peaks, as well as the total amount of fluorine, on sputtering.

Figure 7: Evolution of O1s peaks, as well as the total amount of oxygen, on sputtering.

Figure 8a: $Cu2p_{3/2}$ spectrum for 1 minute of sputtering.

Figure 8b : Correlation between concentrations of elements for different species. Carbide (Cu-C) and fluoride ($Cu^{2+}F^-_2$ and $Cu^{1+}F^-$) formation correlations necessitate the assumption of Cu_nC formation.

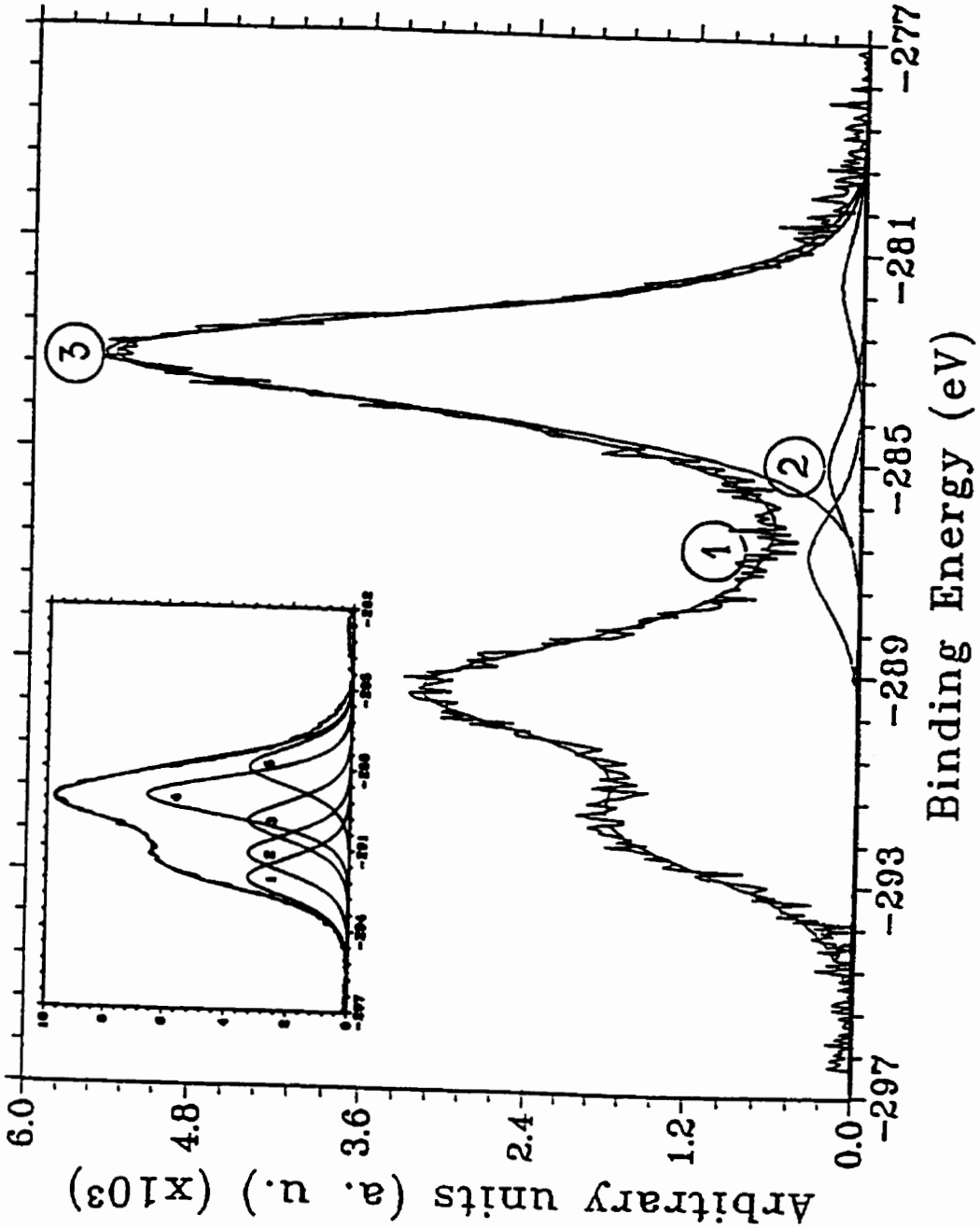

Arbitrary units (a. u.) (x10³)
6.0
4.8
3.6
2.4
1.2
0.0
-297
-293
-289
-285
-281
-277
Binding Energy (eV)
1
2
3

Figure 1a

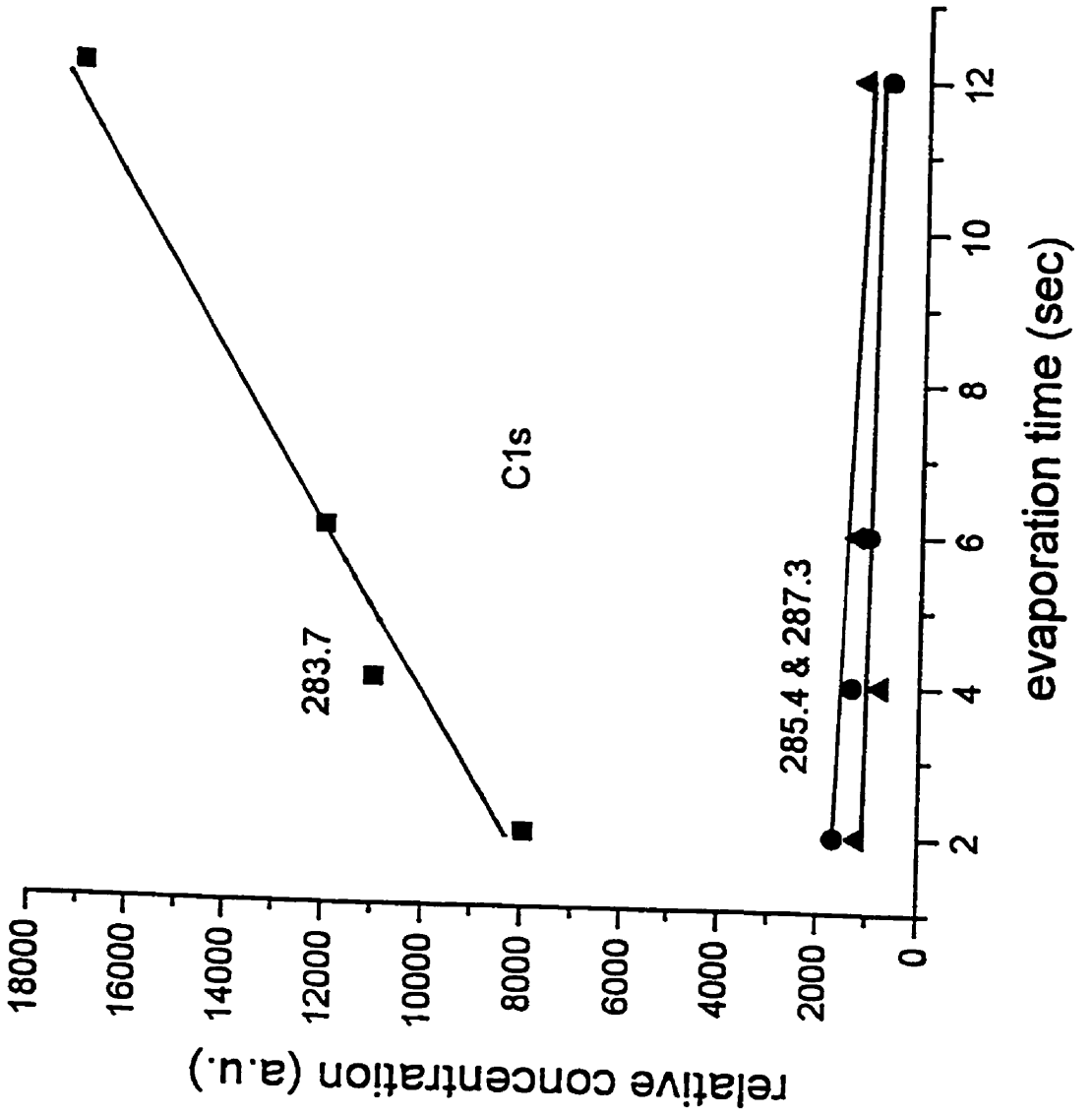

relative concentration (a.u.)
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
283.7
C1s
285.4 & 287.3
2
4
6
8
10
12
evaporation time (sec)

Figure 1b

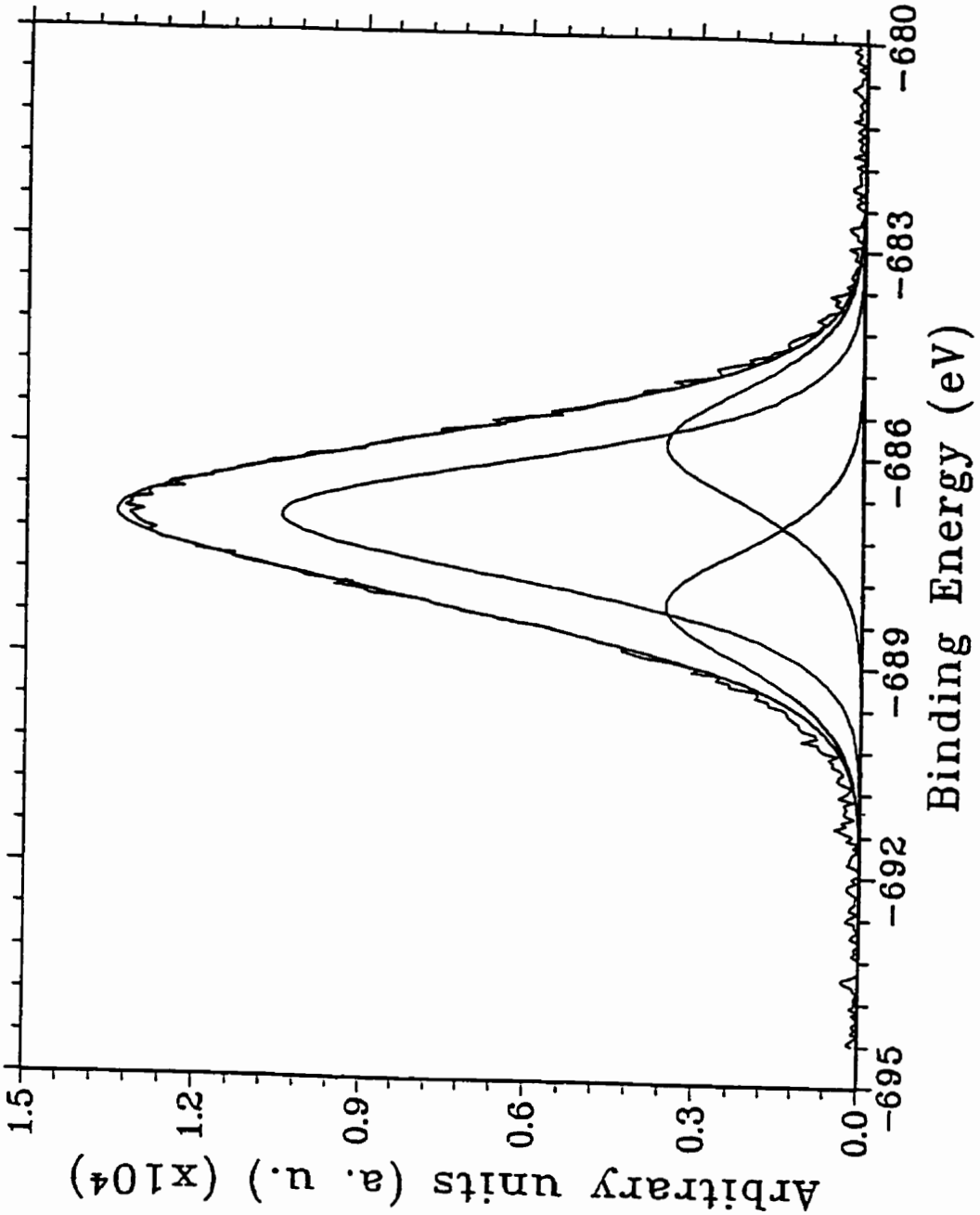

Arbitrary units (a. u.) (x10⁴)
1.5
1.2
0.9
0.6
0.3
0.0
-695
-692
-689
-686
-683
-680
Binding Energy (eV)

Figure 2a

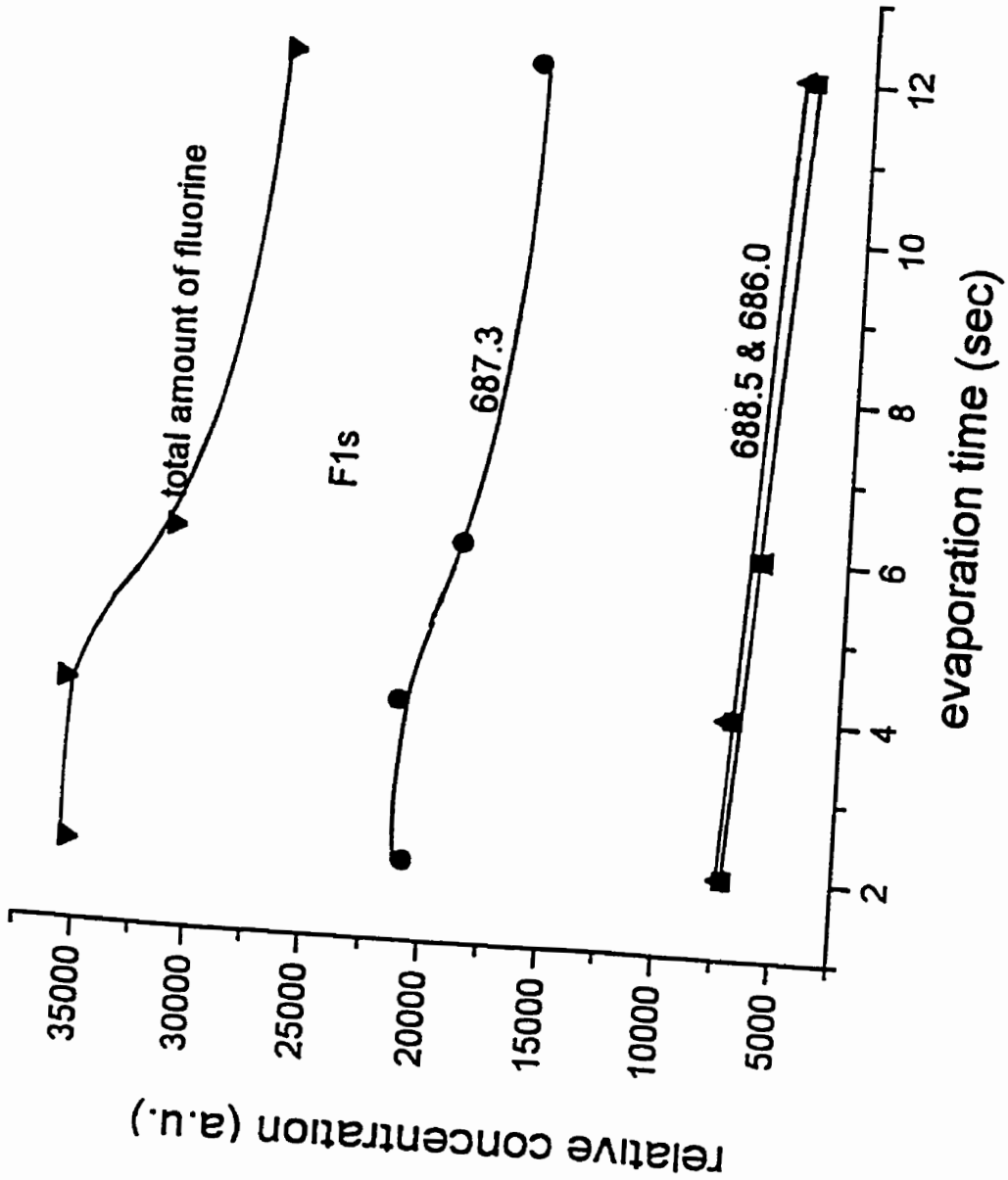

total amount of fluorine
F1s
687.3
688.5 & 686.0
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
2
4
6
8
10
12
evaporation time (sec)
relative concentration (a.u.)

Figure 2b

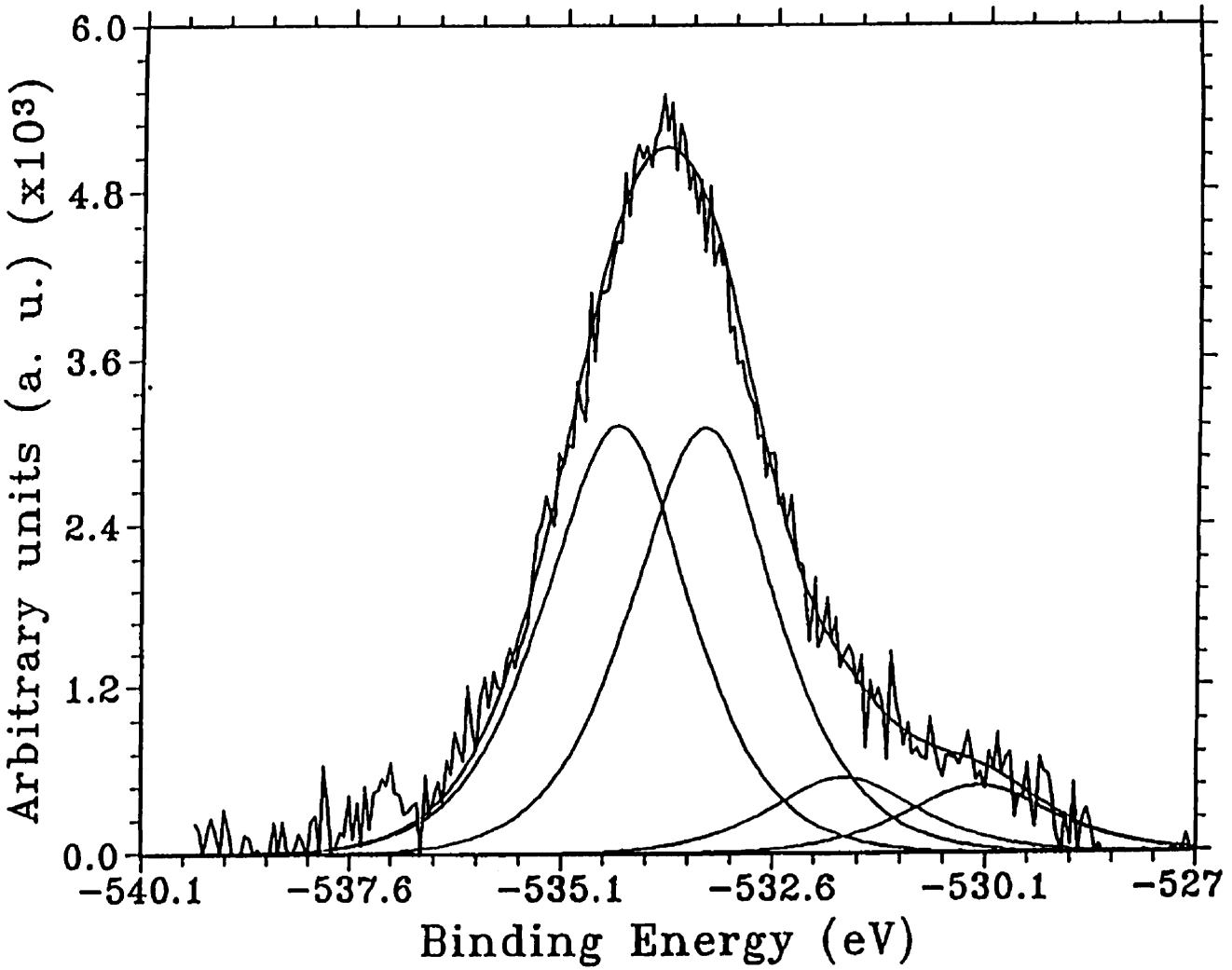

6.0
4.8
3.6
2.4
1.2
0.0
Arbitrary units (a. u.) (x10³)
−540.1
−537.6
−535.1
−532.6
−530.1
−527
Binding Energy (eV)

Figure 3a

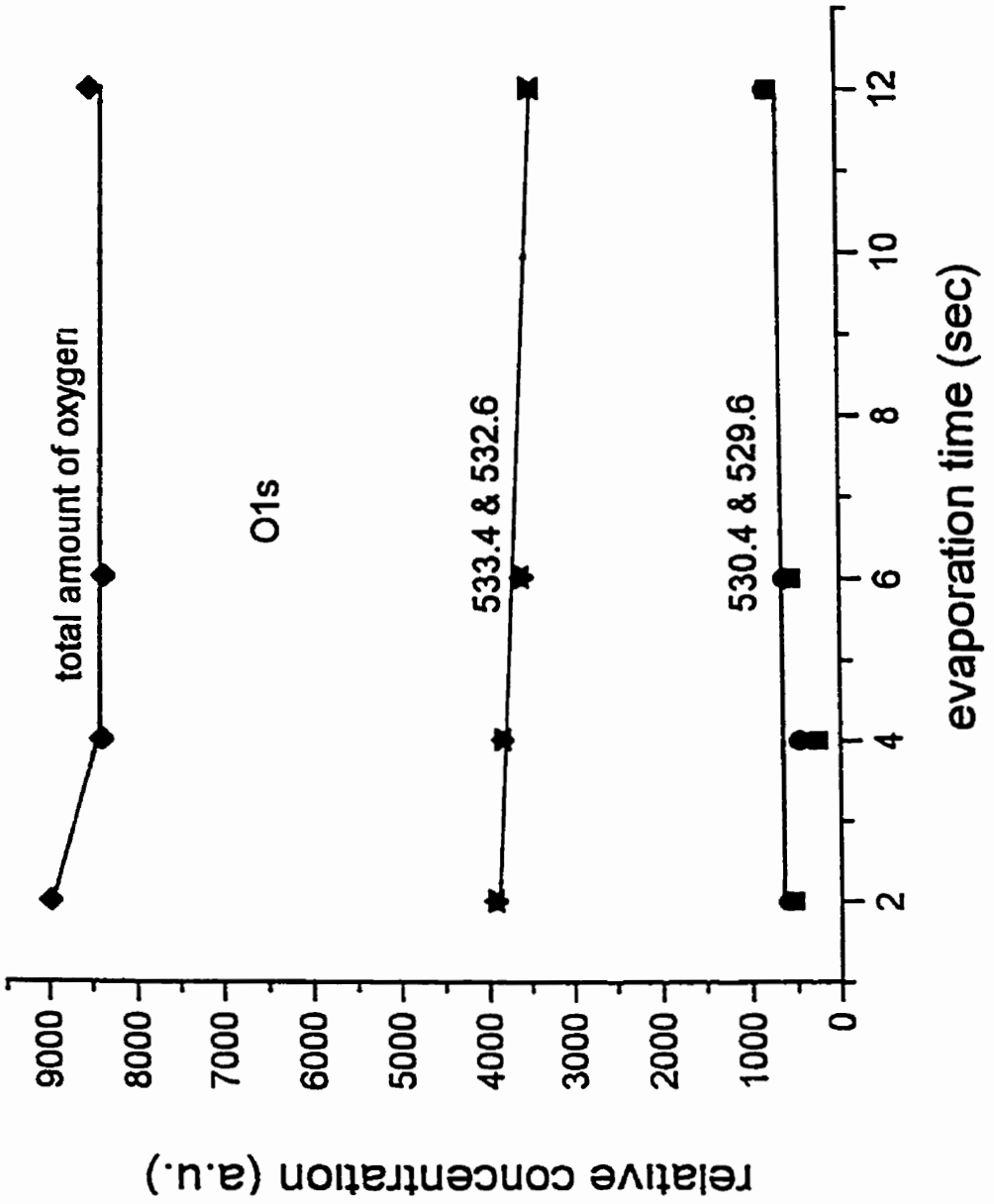

total amount of oxygen
O1s
533.4 & 532.6
530.4 & 529.6
relative concentration (a.u.)
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
2
4
6
8
10
12
evaporation time (sec)

Figure 3b

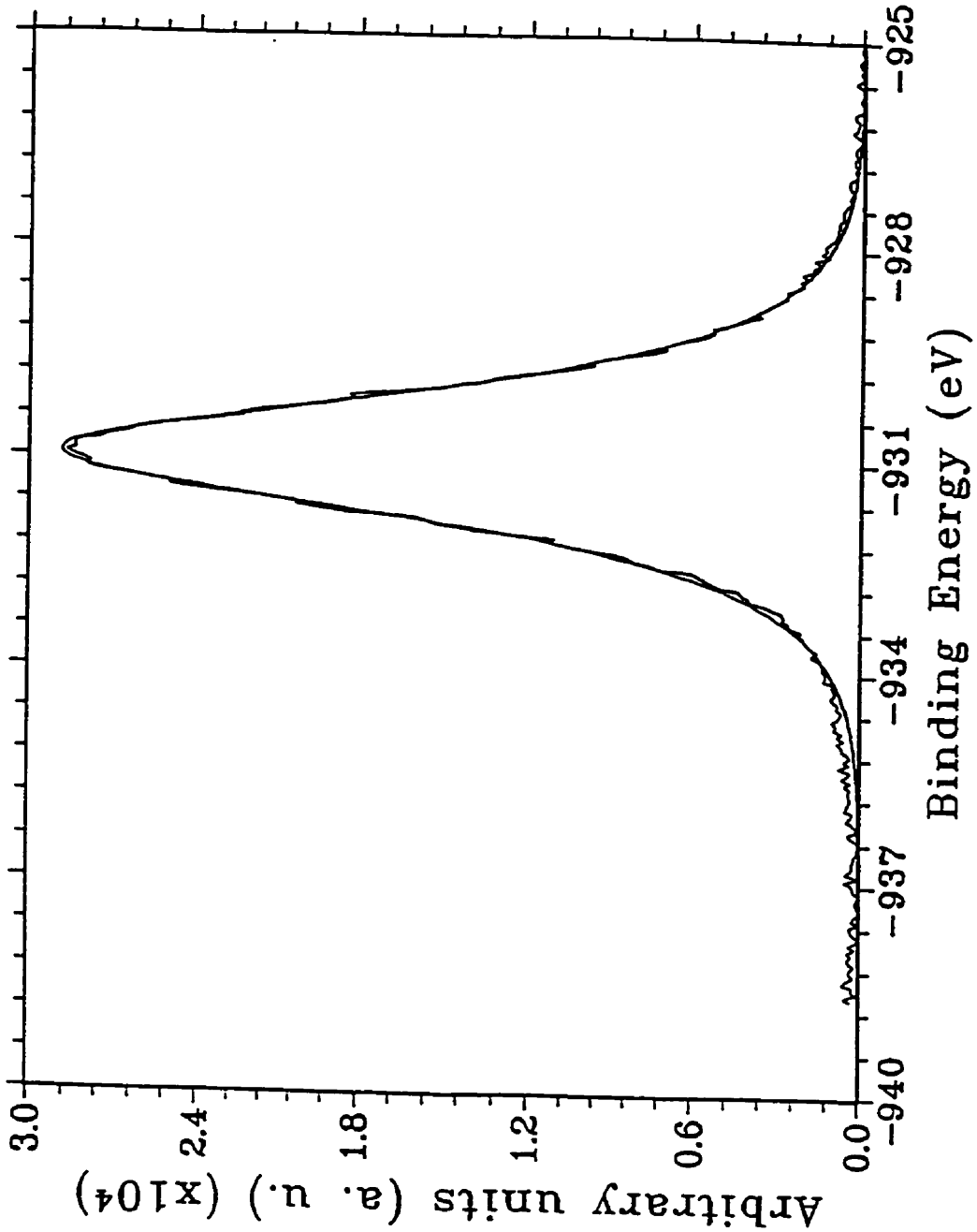

Arbitrary units (a. u.) (x10⁴)
3.0
2.4
1.8
1.2
0.6
0.0
-940
-937
-934
-931
-928
-925
Binding Energy (eV)

Figure 4a

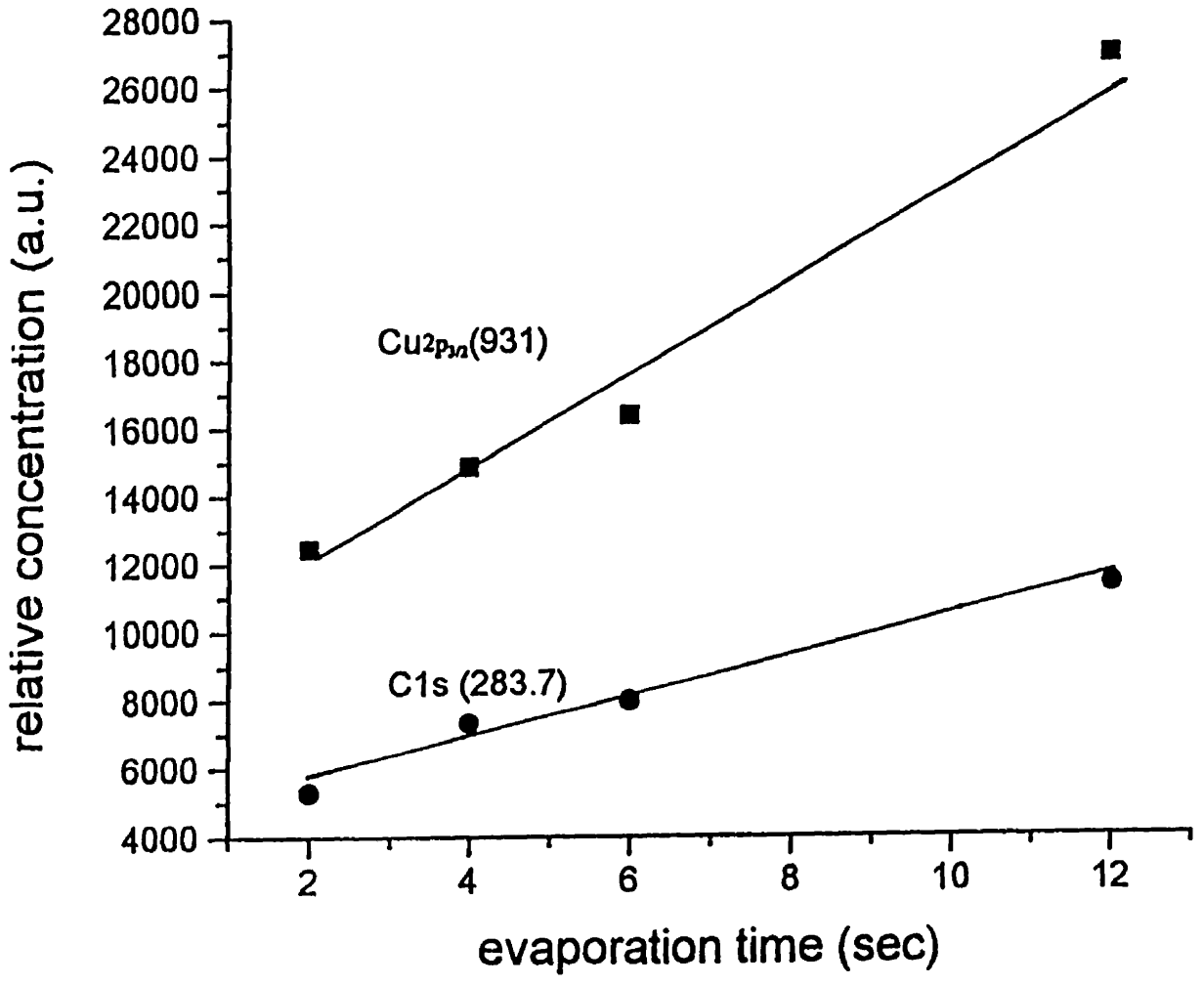

relative concentration (a.u.)
28000
26000
24000
22000
20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
Cu2p3/2(931)
C1s (283.7)
2
4
6
8
10
12
evaporation time (sec)

Figure 4b

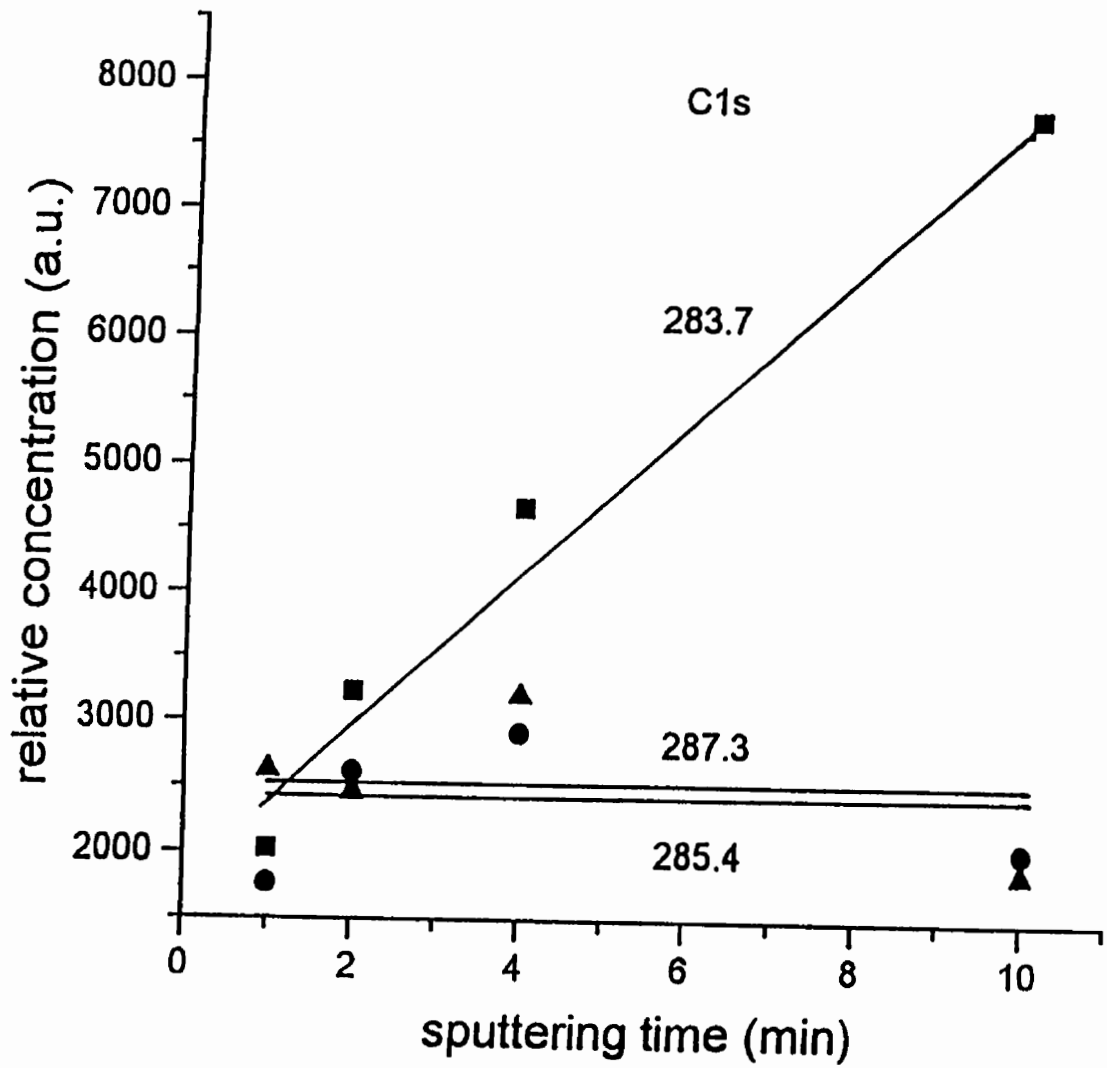

C1s
283.7
287.3
285.4
relative concentration (a.u.)
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
0
2
4
6
8
10
sputtering time (min)

Figure 5

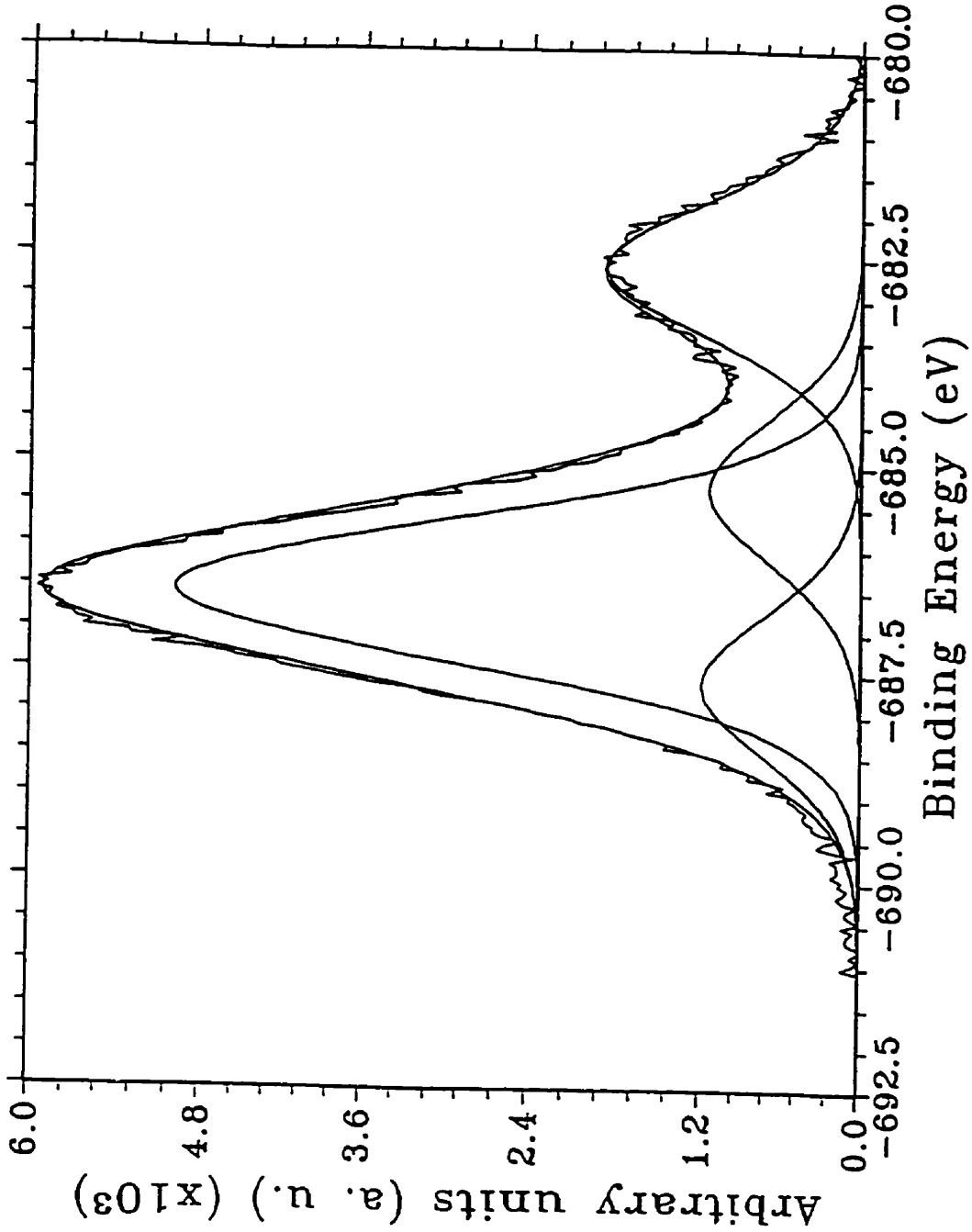

Arbitrary units (a. u.) (x10³)
6.0
4.8
3.6
2.4
1.2
0.0
-692.5
-690.0
-687.5
-685.0
-682.5
-680.0
Binding Energy (eV)

Figure 6a

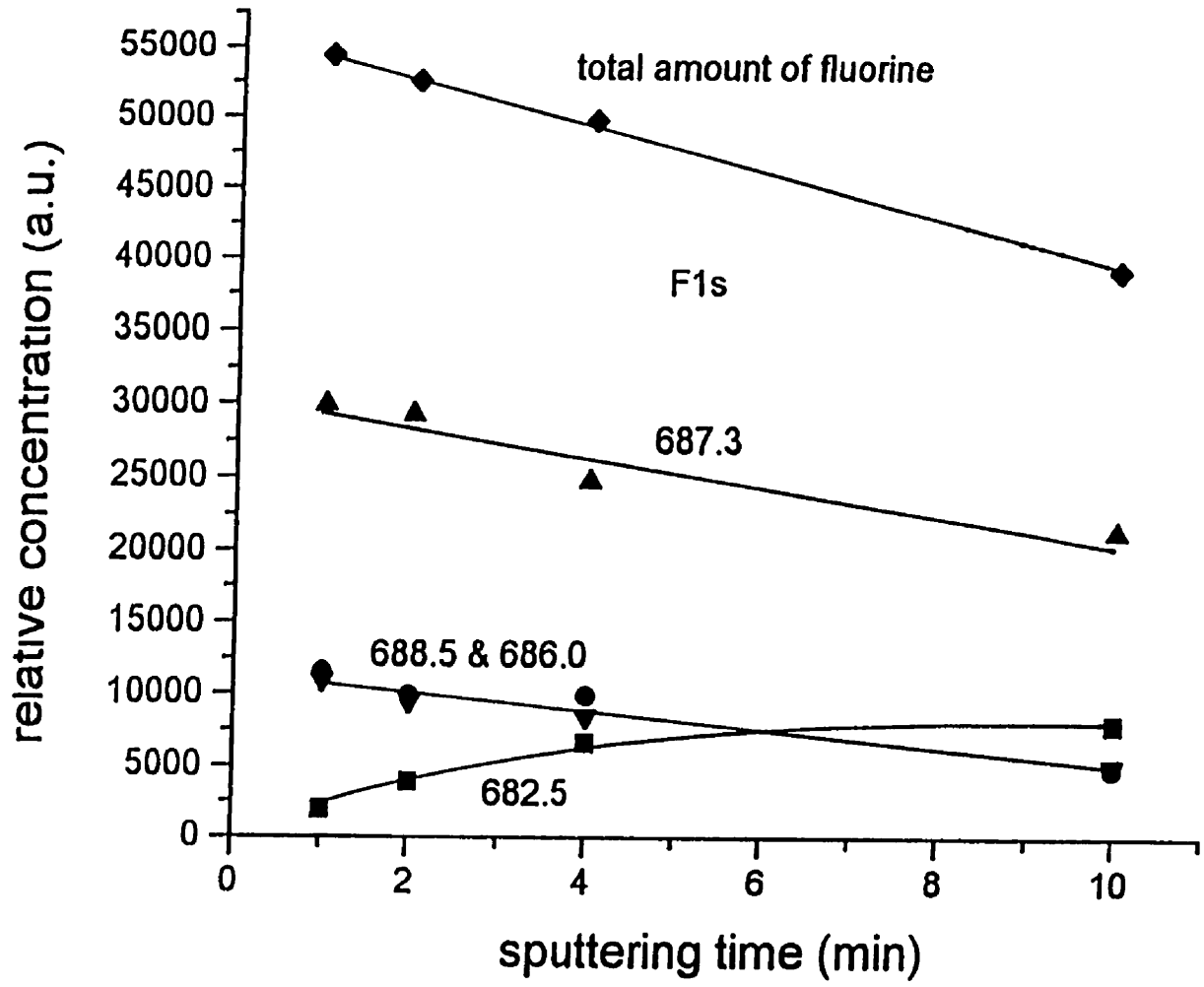

total amount of fluorine
F1s
687.3
688.5 & 686.0
682.5
relative concentration (a.u.)
55000
50000
45000
40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
0
2
4
6
8
10
sputtering time (min)

Figure 6b

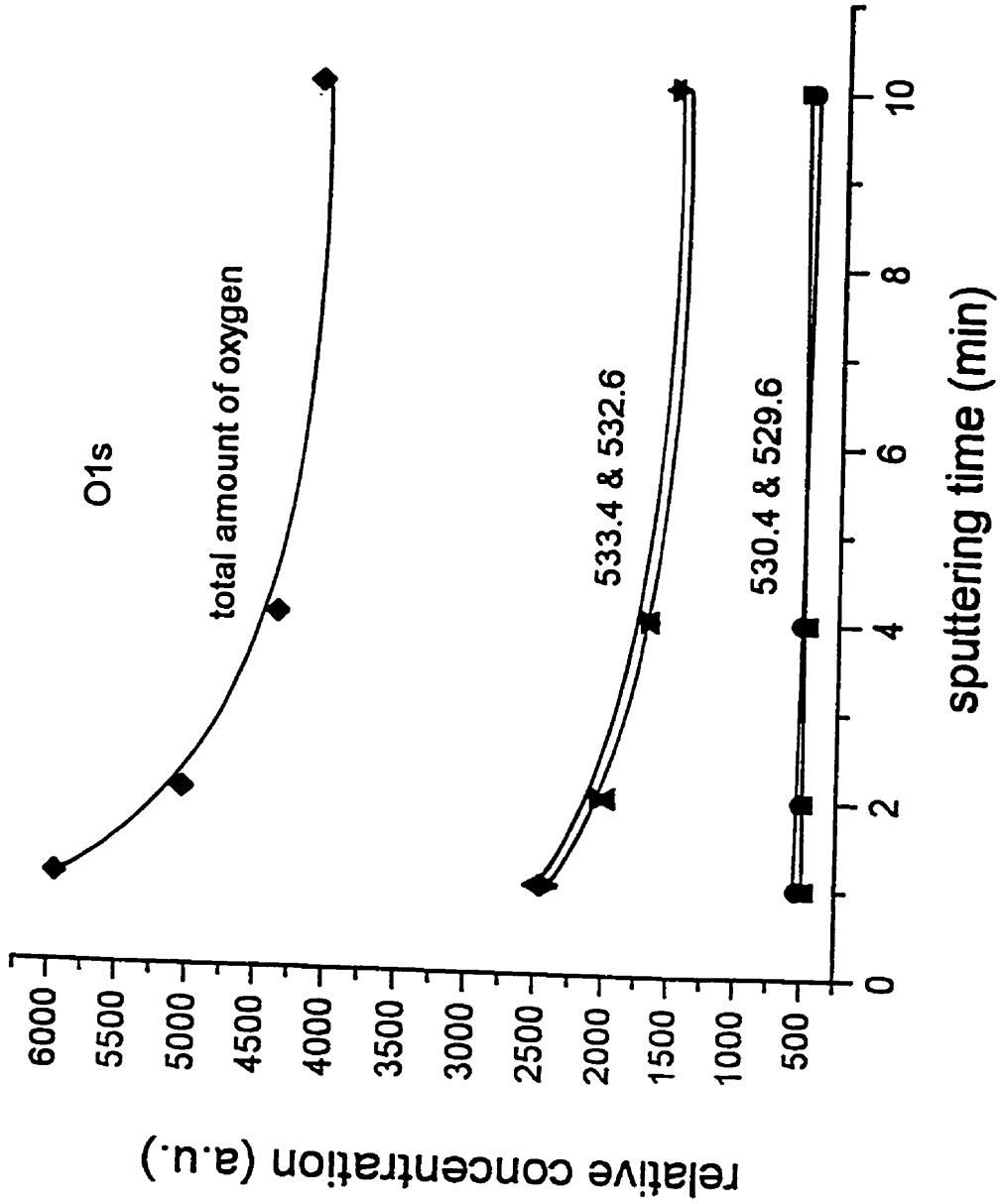

O1s
total amount of oxygen
533.4 & 532.6
530.4 & 529.6
relative concentration (a.u.)
6000
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
2
4
6
8
10
sputtering time (min)

Figure 7

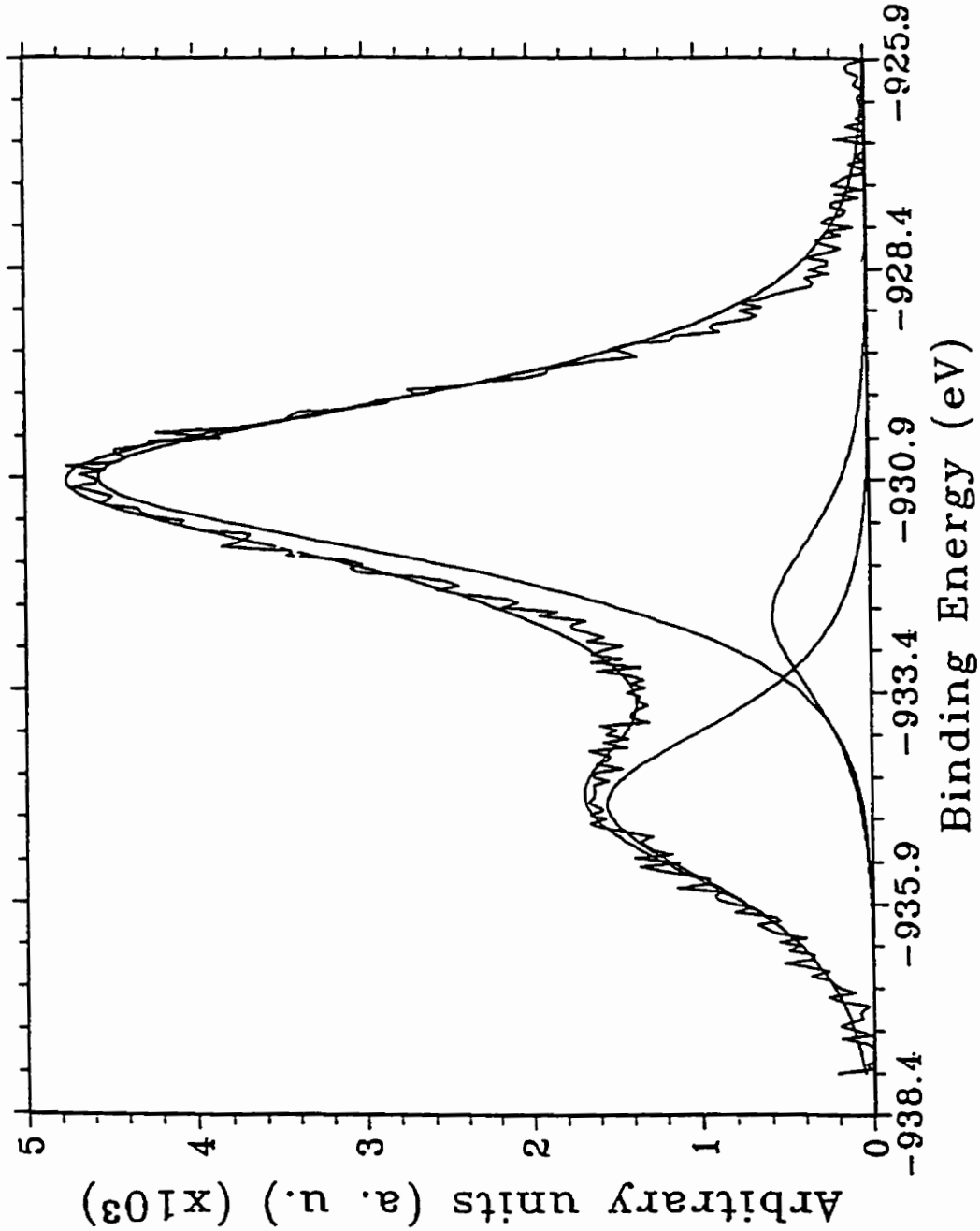

Arbitrary units (a. u.) (x10³)
5
4
3
2
1
0
-938.4
-935.9
-933.4
-930.9
-928.4
-925.9
Binding Energy (eV)

Figure 8a

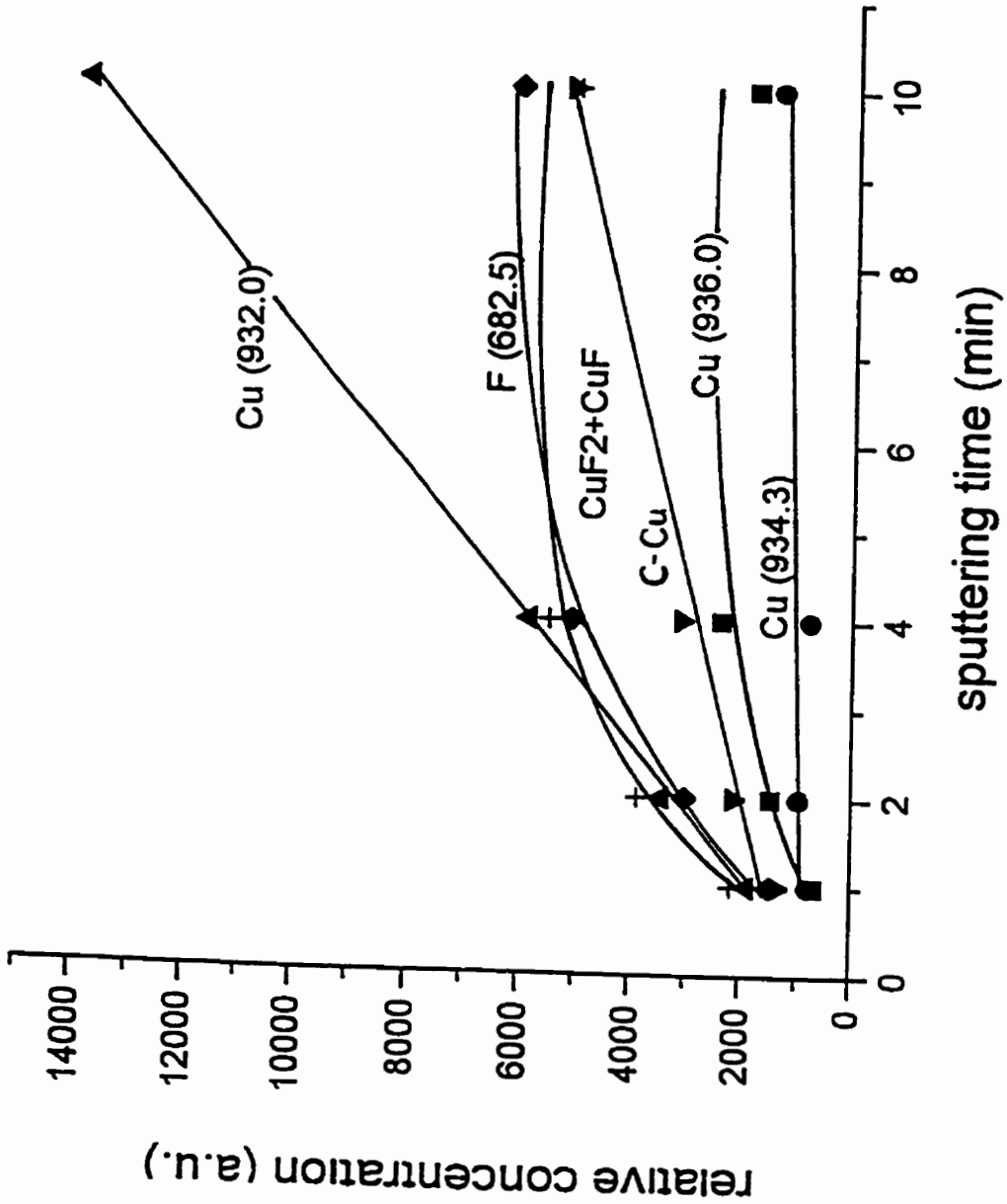

relative concentration (a.u.)
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
0
2
4
6
8
10
sputtering time (min)
Cu (932.0)
F (682.5)
CuF2+CuF
C-Cu
Cu (936.0)
Cu (934.3)

Figure 8b

"Copper Metallization of Teflon AF1600, Using Evaporation and Sputtering, for Multilevel Interconnect Devices"

D. Popovici, J. E. Klemberg-Sapieha, G. Czeremuszkin, E. Sacher, M. Meunier, et L. Martinu, Microelectronic Engineering, **33**, 217, 1997.

COPPER METALLIZATION OF TEFLON AF1600 USING EVAPORATION AND SPUTTERING FOR MULTILEVEL INTERCONNECT DEVICES

D. Popovici, J. E. Klemberg-Sapieha, G. Czeremuszkin, E. Sacher, M. Meunier* and L. Martinu

Département de Génie Physique and Groupe des Couches Minces, École Polytechnique de Montréal, C. P. 6079, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada

Abstract

X-ray photoelectron spectroscopy was used to assess the interaction of evaporated and sputter-deposited copper with Teflon AF1600. Both evaporation and sputtering caused defluorination, graphitization and crosslinking of the carbon chains, as well as the formation of Cu-C bonds and C-O• free radicals. Additionally, the higher energies of the sputter-deposited copper atoms led to a loss of oxygen and to the *total* reaction of the deposited copper as carbide and fluorides.

Introduction

The overall speed of large, high density semiconductor chips is presently not limited by the transistor speed but, rather, by the on-chip circuits that connect them [1]. Specifically, the resistance (R) of the conductor and the capacitance (C) of the insulator cause what is

* Contact author, e-mail: meunier@phys.polymtl.ca

known as an "RC" time delay (i. e., $\tau=R\times C$), which limits the chip speed when it is larger than the inherent delay time of the device mounted on it. A goal of the microelectronics industry is to reduce the RC time delay by (1) decreasing R by using a higher conductivity metal, (2) decreasing C by using dielectrics having lower dielectric constants and (3)decreasing the lengths of the metal lines by using multilayer interconnect devices.

Copper is seen as the most promising metallic candidate because its resistivity is 65% of the presently used aluminium and it has relatively good electromigration resistance. Copper can be also deposited at relatively low temperature with excellent step coverage properties. Fluoropolymers such as the Teflons, which have dielectric constants near 2, are seen as potential replacements for the currently used dielectrics, such as polyimides and SiO_2. Teflon AF1600 has the distinct advantage of being soluble in perfluorinated solvents, permitting its deposition by spin-on techniques [1]. The notorious chemical inertness of fluoropolymers and the need for reliability during the fabrication process as well as during the life time of such multilevel devices have, generated a strong interest in the structure of the metal-fluoropolymer interface [2]. Adhesion enhancement is deemed an important research topic for new multilayer technologies.

In the present work, the copper / Teflon AF1600 interface is studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Both evaporation and sputtering were used as metallization techniques in an attempt to elucidate the chemical interactions at the interface and how they are influenced by the energy of metallization.

Experimental

Teflon AF1600, the Teflon we have chosen to consider, is a copolymer of 35% tetrafluoroethylene (TFE) and 65 % 2,2-bistrifluoromethyl-4,5difluoro-1,3-dioxole (TDD) and is manufactured by DuPont; it has the repeat unit structure -(TFE)-$(TDD)_2$-. The solution purchased, containing 12% (w/w) solids, was further diluted 50% in Sigma Fluorinert FC-77 before being spun onto cleaned Si wafers. Teflon thicknesses of 1 to 3

μm were obtained at a spin speed of 3000 RPM. After drying at room temperature, the samples were thermally treated as recommended by the manufacturer [3].

Both vapor deposition and sputtering were performed in the preparation chamber of our VG ESCALAB 3 Mark II spectrometer. A Waldrop-Grant electron beam evaporator [4, 5] and an Ar^+ sputtering unit were used to deposit copper. Both deposition systems were described in a previous paper [6]. Experimental conditions are given in Table 1. An evaporation rate of 2 Å/s was used to deposit Cu in the nominal thickness range (i. e., the sticking coefficient to Teflon AF1600 is unknown) 4-24 Å. In the case of sputtering, XPS showed that all the Cu had reacted and was uniformly distributed within the ~60 Å probed. Using a sputtering rate of 4 Å/min, the *equivalent* thickness range was 4-40 Å.

A non-linear least-mean squares program was used for spectral peak separation. To account for the charge shift during X-ray exposure, $Cu2p_{3/2}$ for the thickest vapor deposited copper layer was arbitrarily placed at 931 eV, which is the binding energy of bulk metallic copper [7], after a Shirley background subtraction.

Results

The C1s, F1s, O1s and $Cu2p_{3/2}$ spectra were taken at different evaporation and sputtering times. Table 2 summarises our XPS analysis. New peaks (ref. [8] contains the original, undegraded spectra), indicating chemical changes, arise due to some specific reactions between the evaporated and sputtered Cu or Teflon AF1600. For evaporation, the relative concentration of carbide present at the interface was determined from the ratio between the total amount of copper and the concentration of C-Cu measured from the C1s spectra. This ratio remained essentially unchanged with deposition thickness, showing that about 50% of the deposited copper remained in the metallic state. The evolution of the carbide peak area from the C1s spectra is shown in Fig 1.

In general, the XPS spectra on sputtering presented characteristics similar to those found

for vapor deposition. The positions of the separated peaks remained identical to those in the case of vapor depositions to within ±0.1 eV. Nevertheless, there are several differences in the evolution of the peaks. Further, several new peaks indicated the formation of new species, attributed to Cu-C, Cu^{-} and Cu^{2-}. Fig. 2 shows the evolution of these new peaks as a function of sputtering time.

Discussion

An overall picture of those chemical reactions provoked by evaporation and sputtering may be gained from an analysis of the XPS spectra. The driving force for such reactions on the deposition of evaporated copper is the energy of condensation of the metal [9]. The increased energy at the interface induces degradation reactions in the surface structure. Degradation is due to the uniform loss of fluorine. The copper bonds uniquely to carbon, forming carbide throughout the deposition, with approximately half of the deposited copper atoms remaining in the metallic state. There is no important oxygen loss, although modifications of the original Teflon AF1600 O1s spectrum indicate single bond breaking of the oxygens of the dioxole rings, to produce free radicals.

In the case of sputtering, the kinetic energy of the copper atoms, which is at least an order of magnitude greater than the condensation energy released by the condensation of evaporated copper [10], leads to new reactions. The depositing copper reacts entirely, with the formation of carbide and fluoride species, while the carbon spectrum indicates degradation processes similar to those found in the case of evaporation. The intense energy causes not only single bond braking to produce -C-O•, but the breaking of the second C-O bond, as well, resulting in the loss of oxygen atoms. While C-F bonds are broken, not all the F is lost: some is retained as copper fluorides. As shown in Figure 2, correlation between Cu and F concentrations reveal a consistent overall picture of chemical reactions at the interface.

Conclusions

XPS analysis was used to study the interfacial interactions of vapor deposited and sputtered copper with Teflon AF1600. In the case of evaporation, only half of the deposited copper remained in the metallic form, while the higher energies of the sputtered atoms led to a total copper reaction, with carbide and fluoride formation. Fig. 3 shows an overview of the possible reactions that we have been discussing.

Acknowledgements

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche du Québec for founding.

References

[1] P. Singer, *Semiconductor International*, November 1994, p.52.

[2] E. Sacher, Prog. Surf. Sci, **47**, 273 (1994).

[3] DuPont Specialty Polymers, Technical Information Bulletins H-16577-1 andH-52454.

[4] J. R. Waldrop and R. W. Grant, J. Vac. Sci. Technol., **A1**, 1553 (1983).

[5] J. R. Waldrop, P. Kowalczyk and R. W. Grand, J. Vac. Sci. Technol., **21**, 607 (1982).

[6] D. Popovici, J. E. Klemberg- Sapieha, G. Czeremuszkin, A. Alptekin, L. Martinu, M. Meunier and E. Sacher, in: K. Mittal, ed. *Metallized Plastics*, submitted.

[7] C. D. Wagner, W, M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Mulinberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prarie, MN, 1979.

[8] E. Sacher and J. E. Klemberg-Sapieha, *J. Vac. Sci. Technol.*, submitted.

[9] R. E. Hoing, *RCA Rev.*, **18**, 195 (1957).

[10] *The Handbook of Thin Film Technology*, C. I. Maissel, R. Glang, eds. Mc Graw-Hill, N Y, 1970.

Captions

Tables

Table 1: Metallization conditions for evaporation and sputtering.

Table 2: Summary of the new peaks and reaction processes from the XPS analysis.

Figures

Figure 1: Evolution of Cu^0 and Cu^- for vapor deposition (Cu^- was estimated from 283.7 eV peak of the C1s spectrum, assuming CuC formation).

Figure 2: Correlation between concentrations of elements (C, Cu, F) for different species formed during the sputtering deposition (CuC, Cu^-F^- and $Cu^{2-}F^-_2$).

Figure 3: Overview of the possible reactions for evaporation and sputtering deposition.

Experimental conditions	Evaporation	Sputtering
Predeposition vacuum		
(Torr)	10^{-9}	10^{-9}
Deposition vacuum		
(Torr)	10^{-9}	5×10^{-6}
Power		
(W)	6 (6kV×1mA)	0.06 (6 kV×10 μA)
		current density at target=10 μA/cm^2

Table 1

	Evaporation			Sputtering		
	new peaks (eV)	attribution	reaction process	new peaks (eV)	attribution	reaction process
C1s	283.7	C–Cu	carbide formation	283.7	C–Cu	carbide formation
	285.4	C–C	graphitization and crosslinking	285.4	C–C	graphitization and crosslinking
	287.3	C–CF [9]	partial loss of F	287.3	C–CF	partial loss of F
F1s	none		uniform defluorination			uniform defluorination
				682.5	F	fluoride formation
O1s	529.6	two slightly different O sites	free radical formation	529.6	two slightly different O sites	free radicals formation
	530.4			530.4		~ 30% loss of oxygen
Cu $2p_{3/2}$	931	C–Cu and Cu^0	copper carbide and metallic copper ($Cu^+/Cu^0 \approx 1$)	932	C–Cu	copper carbide
				934.3	Cu^+	CuF
				936	Cu^{2+}	CuF_2 no Cu^0

Table 2

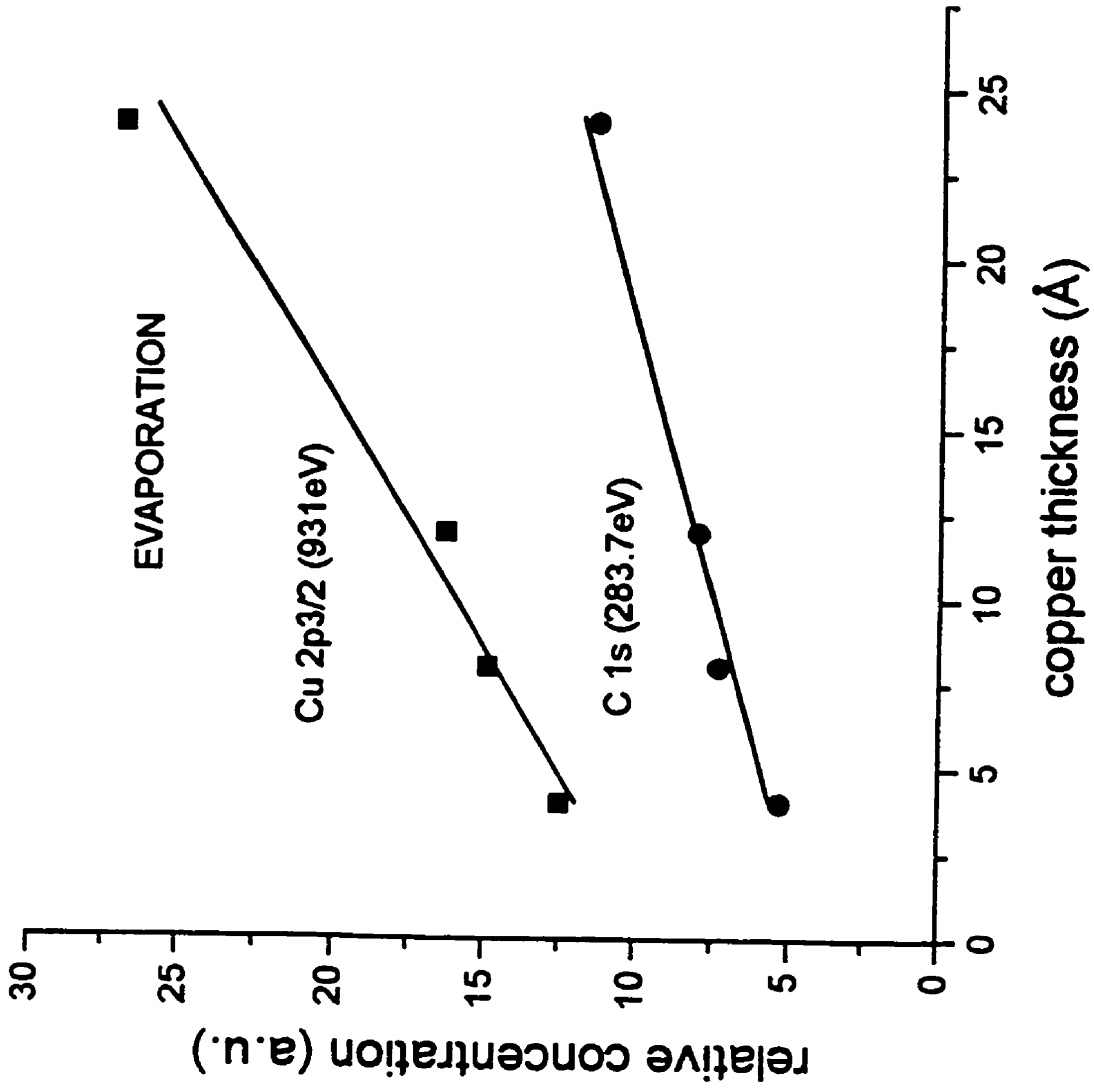

EVAPORATION
Cu 2p3/2 (931eV)
C 1s (283.7eV)
relative concentration (a.u.)
30
25
20
15
10
5
0
0
5
10
15
20
25
copper thickness (Å)

Figure 1

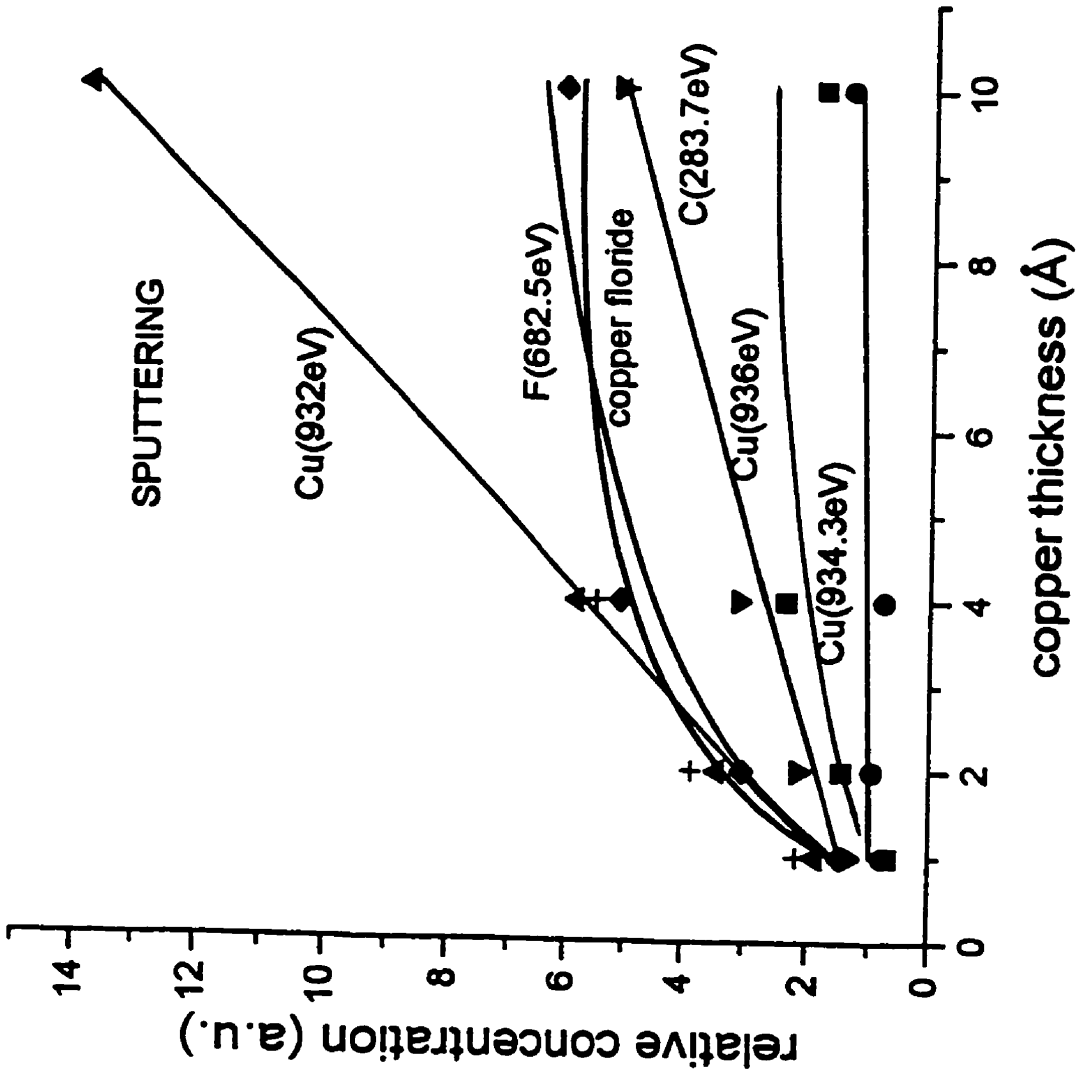

SPUTTERING
Cu(932eV)
F(682.5eV)
copper floride
C(283.7eV)
Cu(936eV)
Cu(934.3eV)
relative concentration (a.u.)
copper thickness (Å)
0
2
4
6
8
10
12
14
0
2
4
6
8
10

Figure 2

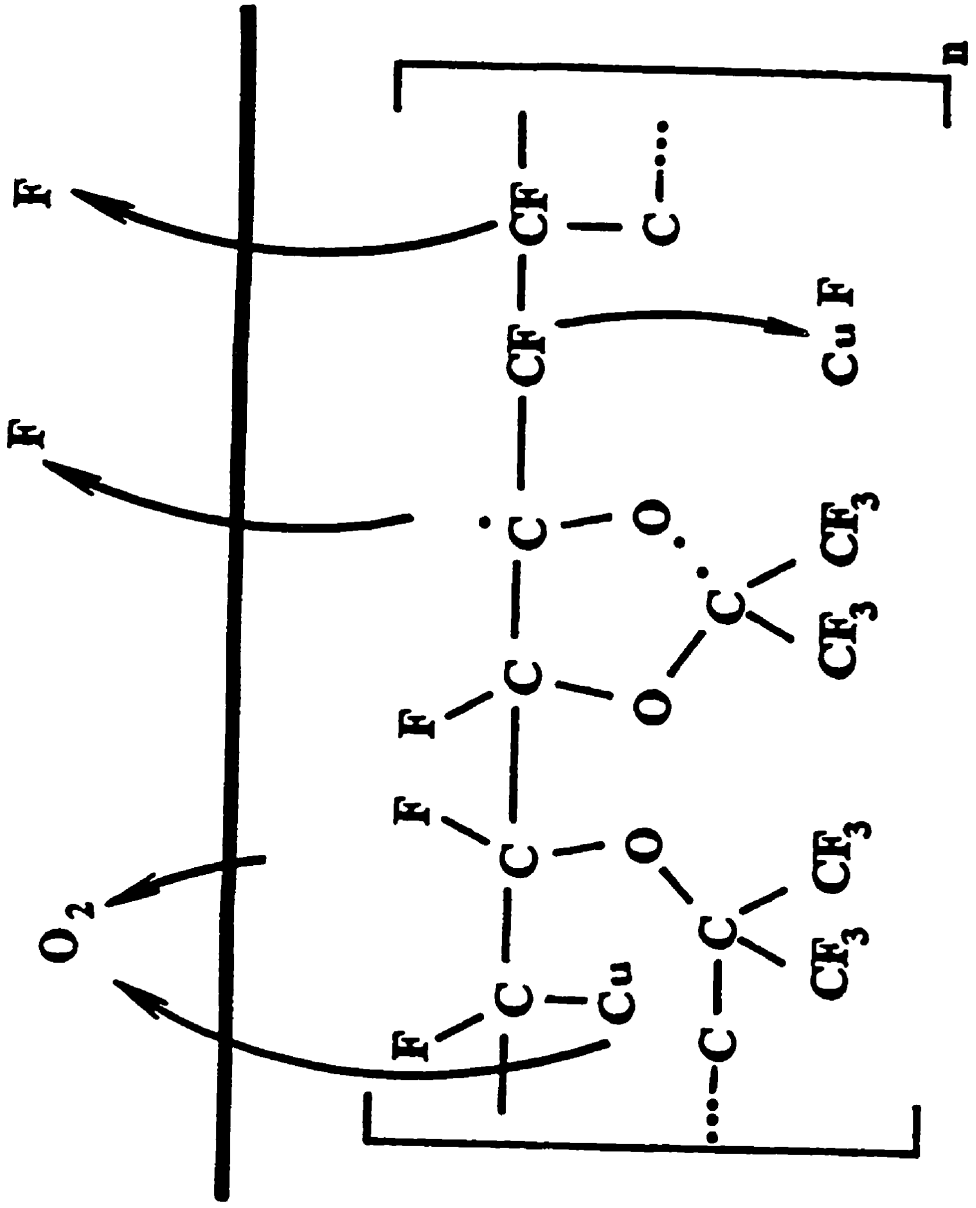


Figure 3

4.2.2 Dépôt induit par laser excimère

Le MOCVD induit par laser constitue une méthode de dépôt intéressante pour l'industrie micro-électronique car: 1) il est un procédé chimique qui facilite un bon remplissage des trous avec un rapport élevé d'environ 4 à 5; 2) il permet un contrôle *sélectif* des réactions chimiques à la surface du substrat. De plus, l'utilisation de radiations aux courtes longueurs d'onde, émises par le laser excimère donne la possibilité d'améliorer la résolution spatiale de ce procédé. Une étude supplémentaire, réalisée dans notre laboratoire, et présenté en ANNEXE I, a permis le développement d'une méthode originale de mise au point pour la radiation UV. La résolution optimale obtenue avec ce système était de 0.3-0.4 μm, ce qui peut être considéré comme encourageant pour le système optique "primitif" employé. On considère qu'un meilleur alignement du système optique pourrai améliorer facilement cette résolution jusqu'à 0.2 μm et moins. L'intensité de chaque pic (sa surface) a été déterminé avec une erreur expérimentale inférieure à 7.5%.

Deux contributions seront discutées dans cette sous-section. Premièrement, dans l'article *"The Spontaneous Reaction of Cu(hafc)(TMVS) Vapor with DuPont Teflon AF1600"*, soumis à la collection Metallized Plastics on discute l'interaction entre le CupraSelect et le Téflon AF1600 bien en dessous du seuil du dépôt par CVD ($\approx 120^0$C) même s'il n y a pas de radiation laser. La présence des vapeurs de Cu(hfac)(TMVS) à une "basse" température de 55^0C est suffisante pour induire un dépôt de cuivre Cu^{II} détectable par XPS. Une étude TOF (Time of Flight) SIMS, a montré que le cuivre a perdu son ligand lors du dépôt sur Téflon AF600.

Dans la seconde contribution *"Laser-induced Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) of Cu(hfac)(TMVS) on Amorphous Teflon AF1600: an XPS Study of the Interface"*, accepté à la revue "Applied Surface Science", on discute de l'interface

Cu/Téflon AF1600 des dépôts effectués par laser MOCVD. L'analyse XPS pour des différents temps de dépôt a indiqué la présence de cuivre métallique même après 10 impulsions laser. La formation des carbures et la persistance des anneaux dioxoles hfac à la surface du Téflon AF1600 montrent que les couches déposées par MOCVD activé par laser contiennent des impuretés de C, F et O. L'analyse des spectres XPS de Cu $2p_{3/2}$ accumulés pour plusieurs temps de dépôts, donc pour des épaisseurs différentes, montre une concentration des carbures proche de l'interface, ce qui constitue un avantage pour l'adhérence (l'énergie de liaison pour Cu-C est >184Kcal/mole [95,96]). Par contre, comme les anneaux hfac se trouvent uniformément distribués comme contaminant, ils ne contribuent pas à l'adhérence, et ils constituent un désavantage principal de cette méthode. La persistance des anneaux dioxoles est due à la présence d'une très faible densité des sites électriques à la surface non-traitée du Téflon AF1600. Une augmentation de la densité électrique à la surface, par différents traitements avant le dépôt, catalyserait la réaction bimoléculaire de *disproportionation*, en facilitant l'élimination de Cu-$(hfac)_2$ qui est volatile. Un autre problème important est la nature de la liaison entre la couche déposée et la sous-couche de Téflon. La consistance de la couche exposée à un ultravide d'environ 10^{-9} Torr indique qu'il y a une forte liaison, de nature *chimique*. Une insaturation C=C, détectée par une analyse des spectres d'absorption dans la région UV, explique la provenance des électrons nécessaires pour remplir les orbitales d libres de Cu-hfac et la formation d'une liaison de coordination. On considère aussi qu'une liaison "back-bonding" peut augmenter la force de cette liaison.

"The Spontaneous Raction of Cu(hfac)(TMVS) Vapor with DuPont Teflon AF1600"

D. Popovici, E. Sacher, M. Meunier, D. Léonard et P. Bertrand, Metallized Plastics V, 1966, édité par K. L. Mittal, accepté.

THE SPONTANEOUS REACTION OF Cu (hfac) (TMVS) VAPOR WITH DU PONT TEFLON AF1600

D. Popovici, E. Sacher and M. Meunier

Groupe des Couches Minces
and
Département de Génie Physique
École Polytechnique de Montréal
C. P. 6079, Succursale Centre-Ville
Montréal (Québec) H3C 3A7, Canada

and

D. Léonard and P. Bertrand

Unité de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux
Université Catholique de Louvain
1, Place Croix du Sud
B-1349 Louvain-la-Neuve, Belgique

Abstract

Preliminary X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectroscopic (TOF-SIMS) measurements have confirmed the reaction of Teflon AF1600 with vapors of copper (hexafluoroacetylacetonate)(trimethyl vinyl silane) [C(hfac)(TMVS)], when exposed in the dark. XPS reveals the deposited copper to be in the Cu^{II} state, while TOF-SIMS has shown it to have lost its ligands in bonding to the surface.

Introduction

Future microelectronic multilayer devices will demand signal transmission times so short that the RC contribution must amount to no more than a small fraction of the overall delay time [1]. Here, R is the metal line resistance and C the capacitance of the interlayer insulator. There are three ways of accomplishing this: 1) reduce R with a more conductive metal; 2) reduce C with an insulator of lower permittivity; 3) reduce R by shortening the metal lines. R may be reduced by replacing the presently used aluminum with copper, which has a resistivity ~50% lower. C may be reduced by replacing the presently used polyimide insulation with fluoropolymers, having dielectric constants ~40% lower. A recent addition to the Teflon family of fluoropolymers, Teflon AF, is soluble in perfluorinated solvents, permitting its use in spin-on applications; it is available as AF1600 ($T_g = 160^0C$) and AF2400 ($T_g = 240^0C$).

The Teflon AF series differs from others Teflons in that the fluorocarbon chain, $(CF_2)_n$, is a minor component [2]. The major component is the 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole ring, containing two ether oxygens. The Teflon AF1600 repeat unit contains two dioxole rings to one C_2F_4 moiety while the AF 2400 repeat unit contains seven dioxole rings to one C_2F_4.

Recent work in our group [3] has demonstrated the feasibility of the laser-induced deposition of Cu from copper(I) precursor, of copper (hexafluoroacetylacetonate) (trimethyl vinyl silane) [C(hfac)(TMVS)]. Deposition was successful on both TiN and Teflon PFA substrates. Cu(hfac)(TMVS) is extremely stable and has vapor pressure at slightly elevated temperatures, making it suitable for chemical vapor deposition (CVD). A recent book [4] discusses the mechanism of copper deposition from Cu^I(hfac)(TMVS). It begins with activated reaction at the substrate surface, leading to loss of TMVS and bonding of Cu^I(hfac) to the surface. Subsequent reaction with Cu^I(hfac)(TMVS) leads to

a disproportionation and the production of bonded Cu^0 and $Cu^{II}(hfac)_2$, which is subsequently lost as vapor. No explanation is offered as how elemental copper can bond and still retain its zerovalency. Their overall mechanism is:

$$Cu^{I}(hfac)(TMVS) \xrightarrow{heat} substrate\text{-}Cu^{I}(hfac) + TMVS\uparrow \qquad (1)$$

$$2[substrate\text{-}Cu^{I}(hfac)] \xrightarrow{heat} substrate\text{-}Cu^{0} + Cu^{II}(hfac)_2\uparrow \qquad (2)$$

The present study was provoked by our finding that Cu(hfac)(TMVS) reacted with Teflon AF1600 (and Teflon PFA) surfaces at low temperatures, in the absence of laser light, giving a monolayer or less of Cu-containing product. Here, we report our initial findings on this unanticipated reaction between a non reactive fluoropolymer and a stable organometallic. We use (1) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), comparing the spectra with those obtained on unreacted Teflon AF 1600 [5], and (2) time-of-flight secondary ion mass spectroscopy (TOF-SIMS), where the presence of fragments is used to indicate the state of the bonded copper.

Experimental

As reported earlier [5], Teflon AF1600, supplied by DuPont, was dissolved in Sigma Fluorinert FC-77 and spun onto a freshly cleaned Si wafer; it was then dried at 170°C for 3 hours and, finally, at 330°C for 10 minutes. Before exposure to Cu(hfac)(TMVS), purchased from the Schumacher Corporation as CupraSelect, the Teflon AF1600 was heated to 110°C for 10 minutes.

Exposure was carried out in the following manner: a 100 sccm flow of H_2 carrier gas was passed through a bubbler of CupraSelect, held at 45°C. This vapor, containing CupraSelect at a partial pressure of 0.5 Torr, was passed into a chamber containing the

AF1600 sample at 55^{0}C; the exposure lasted 10 minutes. Samples were then submitted for XPS and TOF-SIMS, with an unavoidable exposure to air: several minute in the case of XPS and several days in the case of TOF-SIMS.

Both XPS and TOF-SIMS are well adapted for this type of study. Similar applications have recently been reviewed [2]. XPS is based on the photoelectric effect: irradiation by high energy monoenergetic X-rays causes the emission of electrons, whose binding energies indicate the orbitals from which they were emitted and whose chemical shifts, caused by the electron density at the emitting atom as influenced by its neighbors, indicates the chemical environment at the atom. TOF-SIMS is a form of SIMS carried out under "static" conditions, in which less than a monolayer of surface is removed during the course of the experiment; the use of TOF spectrometer assures a high mass resolution ($M/\Delta M \approx 10^4$ at lower masses), a high sensitivity due to its high transmission, and a high detection efficiency.

XPS was carried out on a VG ESCALAB Mk II, using Mg K_α radiation at 1253.6 eV. Survey scans obtained at an analyzer pass energy of 100 eV and at a grazing angle of incidence. TOF-SIMS was carried out on a Charles Evans & Associates TRIFT mass spectrometer, using a pulsed Ga ion beam, as recently described [6]. Secondary ions were extracted at an acceleration voltage of 3 kV, electrostatically deflected 270^0 and mass analyzed by measuring their time-of flight distributions from the sample surface to the position-sensitive detector.

Results and Discussion

Cu(hfac)(TMVS) was found to react with Teflon AF1600 after a short exposure, in the absence of laser light, and at a temperature of 55^{0}C, substantially below the conventional CVD temperature range of 120-130^{0}C. This unexpected reaction is shown by XPS survey scan in Figure 1 and the TOF-SIMS spectrum in Figure 2.

The XPS scan in Figure 1 indicates the presence of C, O, F and Cu. Satellites in the Cu2p region (930-970 eV) indicates the presence of divalent Cu, although Cu(hfac)(TMVS) contains monovalent Cu. A high resolution scan of the Cu2p region, not shown, indicates the presence of only one and divalent species, although zerovalent Cu is expected [4]; while air oxidation is a possible reason for the presence of divalent Cu, it is our experience that such oxidation is slow and, were it to have taken place, both monovalent and divalent Cu would have been in evidence. High resolution scans of the C1s, O1s and F1s regions showed no obvious changes when compared to untreated spectra [5]; they are not shown. A blank was also run: Teflon AF1600 was exposed under the same conditions but in the absence of Cu(hfac)(TMVS). Its spectrum was identical to that in Figure 1, except for the absence of all Cu peaks. It, too, is not shown.

The TOF-SIMS scans are found in Figure 2, where treated (a) and untreated (b) Teflon AF1600 spectra are shown; both general (0-200 amu) and Cu-specific (62.05-65.65 amu positive scans are shown for each. Both treated and untreated AF are characterized by the same high intensity peaks , relatable to the AF structure: C^- (12.00000 amu), CF^- (30.99840 amu), CF_2^- (49.99680 amu), CF_3^- (68.99520 amu), $C_2F_3^-$ (80.99520 amu), $C_2OF_3^-$ (96.99010 amu), $C_3OF_3^-$ (108.99010 amu), $C_3F_5^-$ (130.99010 amu) and $C_3F_7^-$ (168.98880 amu). In the Cu specific spectra, ^{63}Cu and ^{65}Cu, in the natural isotopic ratio of 70:30, are observable only on the treated AF; peaks at 63.00462 and 65.03912 amu, observable on both treated and untreated AF, are due to $C_2HF_2^-$ and $C_5F_5^-$, respectively. No other copper-containing fragments were found.

It is important to note that only $^{63}Cu^-$ and $^{65}Cu^-$ are found in the TOF-SIMS spectra, despite the XPS identification of Cu^{II}. This suggests, first, a bond between Cu^{II} and the surface which, when broken, causes an increased electron density at the Cu. Second, it is clear that the Cu^{II}, on bonding to the substrate, has also lost its hfac ligand; the observation of such intact fragments is expected [7] if the ligand were still bonded to the Cu.

The fact that the spectra remain unchanged for long periods of time under UHV condition in the spectrometers, and that Cu(I) has been oxidized to Cu(II) on reaction with AF1600, clearly shows the *chemical* nature of this reaction.

The mechanism for this chemical reaction is unclear. While the Cu^{I} has clearly undergone an oxidation to Cu^{II}, the reduction portion of the couple is not yet identified. It may involve the lost hexafluoroacetylacetonate fragment.

Conclusions

The present results indicate that Cu(hfac)(TMVS) reacts spontaneously with Teflon AF1600. Although the site of the reaction is unidentified, it is most probably the oxygen of the dioxole rings. In reacting, the copper loses both ligands and is oxidized to Cu^{II}. This is in contradistinction to the mechanism proposed in the literature [4], based on transmission FTIR studies carried out on high surface area SiO_2 substrates [8]. It may well be that both mechanisms are substrate-dependent.

Acknowledgments

The Montreal group wishes to thank the Natural Science and Engineering Research Council of Canada and the Fonds pour la Formation de Chercheurs et L'Aide à la Recherche du Québec for funding. The Louvain-la-Neuve group wishes to thank the FRFC-Loterie Nationale and the Région Wallone for their financial support in the acquisition of TOF-SIMS equipment.

References

1. S. P. Murarka, R. J. Gutmann, A. E. Kaloyeros and W. A. Landford, Thin Solid Films, **236** (1993) 257.
2. E. Sacher, Prog. Surf. Sci., **47** (1994) 273 and references therein.
3. R. Izquierdo, J. Bertomeu, M. Suys, E. Sacher and M. Meunier, Appl. Surf. Sci., **86** (1995) 509.
4. M. J. Hampden-Smith and T. T. Kodas, in *The Chemistry of Metal CVD*, edited by T. Kodas and M. Hampted-Smith, VCH, New York, 1994, Chapter 5.
5. E. Sacher and J. E. Klemberg-Sapieha, J. Vac. Sci. Technol., submitted.
6. K. Piyakis, E. Sacher, A. Domongue, J. J. Pireaux, G. Leclerc, P. Bertrand and J. B. Lhoest, Appl. Surf. Sci., **84** (1995) 227.
7. L. T. Weng, P. Bertrand, G. Lalande, D. Guay and J. P. Dodelet, Appl. Surf. Sci., **84** (1995) 9.
8. J. Farkas, M. J. Hampden-Smith and T. T. Kodas, J. Electrochem. Soc., **141** (1994) 3539, 3547.

Figure Captions

Figure 1: An XPS survey scan of Teflon AF1600 surface after reaction with Cu(hfac)(TMVS).

Figure 2: General and Cu-specific TOF-SIMS scans of (a) treated and (b) untreated Teflon AF1600.

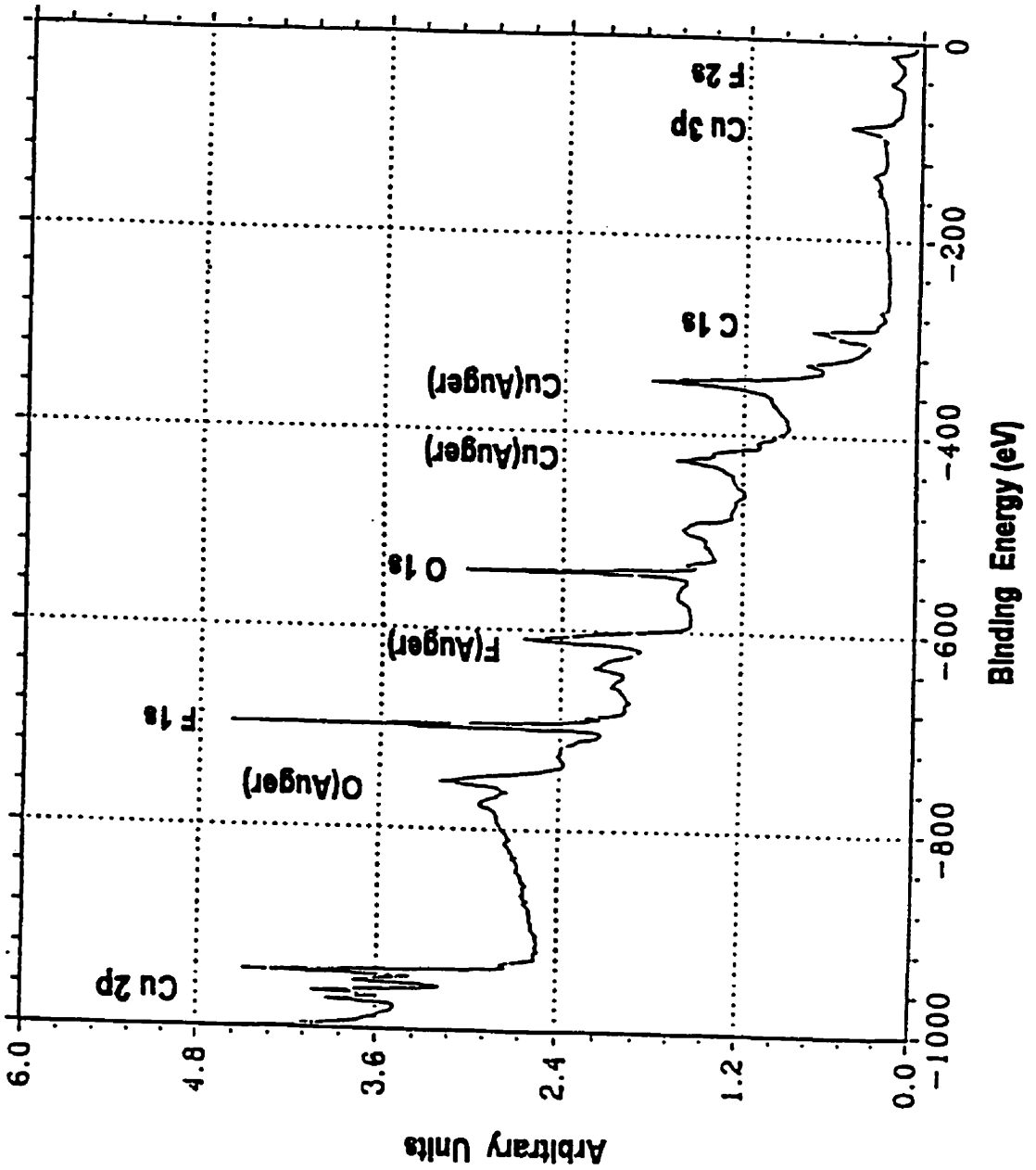

Cu 2p
O(Auger)
F 1s
F(Auger)
O 1s
Cu(Auger)
Cu(Auger)
C 1s
Cu 3p
F 2s
Arbitrary Units
6.0
4.8
3.6
2.4
1.2
0.0
-1000
-800
-600
-400
-200
0
Binding Energy (eV)

Figure 1

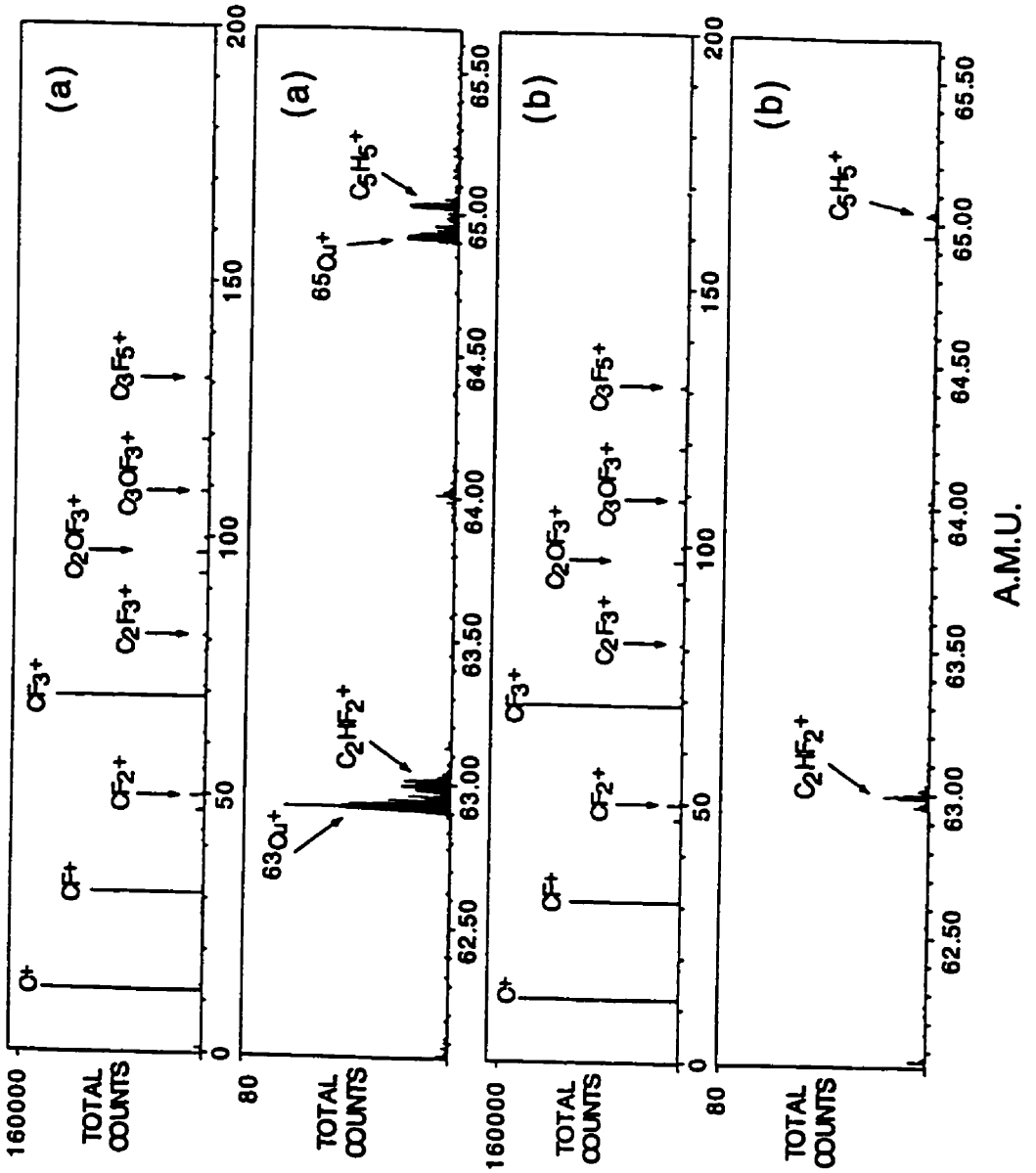

(a)
(b)
TOTAL COUNTS
160000
80
0
50
100
150
200
C^+
CF^+
CF_2^+
CF_3^+
$C_2F_3^+$
$C_2OF_3^+$
$C_3OF_3^+$
$C_3F_5^+$
$^{63}Cu^+$
$^{65}Cu^+$
$C_2HF_2^+$
$C_5H_5^+$
62.50
63.00
63.50
64.00
64.50
65.00
65.50
A.M.U.

Figure 2

"Laser-Induced Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) of Cu(hfac)(TMVS) on Amorphous Teflon AF1600: an XPS Study of the Interface"

D. Popovici, G. Czeremuskin, M. Meunier et E. Sacher, Appl. Surf. Sci., accepté.

LASER-INDUCED METALORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (MOCVD) OF Cu(hfac)(TMVS) ON AMORPHOUS TEFLON AF1600: AN XPS STUDY OF THE INTERFACE

D. Popovici, G. Czeremuskin, M. Meunier and E. Sacher*

Groupe de Recherche en Physique
et Technologie des Couches Minces
and
Département de Génie Physique
École Polytechnique de Montréal
C. P. 6079, Succursale Centre-Ville
Montréal, Québec H3C 3A7
Canada

ABSTRACT

Pulsed KrF excimer laser radiation (248 nm) was used to activate copper deposition from Cu(hfac)(TMVS) onto Teflon AF1600. The interface was examined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for thicknesses up to several monolayers. We found that Teflon carbons are the only substrate atoms involved in chemical bonding. Cu^0 and Cu^I-hfac were found to be uniformly distributed throughout the deposited film with additional Cu^I-C closer to the substrate surface.

* Contact author, sacher@phys.polymtl.ca

INTRODUCTION

The need to fill increasingly high aspect ratio contact windows and vias in the multilevel on-chip and chip-to-chip interconnects of microelectronic devices has led to the current interest in **M**etal-**O**rganic **C**hemical **V**apor **D**eposition (MOCVD). Recently, laser-activated MOCVD was shown [1-4] to be a viable method for the fabrication of metal lines on various substrates. The laser process is noncontacting, maskless, low temperature and selective. Although the photolysis of organometallic compounds in the gas phase has been used to deposit numerous metals onto semiconductors [4-6], little work has been reported on laser-induced selective metal deposition onto polymeric materials [7], especially fluoropolymers [8]. This area is particularly important for high density, short signal delay time interconnect assemblies. The drive for higher circuit speeds has also prompted the consideration of high conductivity metals, such as copper, in order to replace the presently used but more resistive aluminum.

Amorphous Teflons, such as AF1600, and Cu are an excellent combination for future high speed devices requiring a short delay time, τ=RC, due to both the lower resistivity of copper (low R) and lower permittivity of Teflon (low C), compared to the presently used Al/polyimide technology. Additionally, Teflon AF1600 has the advantage of being soluble in perfluorinated solvents, allowing spin-on deposition. The well known chemical inertness of Teflons, leading to poor metal adhesion, has generated a special interest in metal-fluoropolymer interfacial reactions, since good interfacial adhesion must be maintained during both manufacture and use-life.

In the present work, the Cu/Teflon AF1600 interface has been studied during laser MOCVD copper deposition. Progressively thicker copper coverages were grown by excimer laser-induced deposition from Cu^{I} (hexafluoroacetylacetonate) (trimethylvinylsilane), Cu(hfac)(TMVS), and chemical interaction at the interface was

examined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The formation of new important species, such as metallic Cu^0, was also analyzed during the deposition.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Teflon AF1600, purchased from DuPont as a solution containing 12% solids, was diluted 75% with Sigma Fluorinert FC-77 and spun onto a freshly cleaned Si wafer at 4000 rpm. After air drying at room temperature, the samples were thermally treated at 110°, 165° and 330°C, as recommended by the manufacturer [9]. Teflon thicknesses of 1 to 3 μm were obtained.

The experimental set-up for laser MOCVD is seen in Fig. 1. The samples were positioned in the center of the reaction cell. Cu(hfac)(TMVS) was obtained from the Schumacher Corporation as a slightly yellow clear liquid, under the name of CupraSelect. It was carefully introduced into a quartz bubbler using a nitrogen flow to prevent chemical degradation. A Sierra SIDE TRAK III flowmeter was used to monitor the flux of the hydrogen carrier gas. A KrF excimer laser beam (λ=248 nm) was first expanded by an anamorphic cylindrical lens and finally concentrated onto the substrate surface, minimizing copper deposition onto the window surface. The experimental conditions are summarized in Table I. The number of laser pulses varied from 10 to 12000, in order to obtain a range of coverages. The deposited samples were transferred to our XPS analyzer, using a nitrogen-filled transfer vessel, within 2 minutes.

The Cu/Teflon AF1600 interfacial reactions were analyzed using XPS, which is a highly surface-sensitive method, having a probe depth of < 100Å. The spectral resolution of our VG ESCALAB 3 Mark II instrument was measured to be 0.7 eV, using Mg K_α radiation at 1253.6 eV. In order to avoid degradation of the Teflon interface during analysis [10], spectra were accumulated under low level X-ray source power (10 mA and 8 kV).

Spectral peaks were analyzed using a nonlinear least mean squares program developed in our laboratory. The background was subtracted before peak separation, while the FWHM values and Gaussian/Lorentzian ratios used were similar to those determined by us for other fluoropolymers. Charge shift compensation was carried out by peak alignment: the major C1s peak, for samples having low coverages, was placed at a binding energy of 289.87 eV, previously attributed by us to CF_3 in the original Teflon AF1600 [10, 11]. This placed the F1s peak at 687.45 eV, which was the peak alignment used from then on; this procedure, which was necessitated because the substrate spectrum was progressively obscured by deposition while the F1s peak maximum remained at the same energy, gave an alignment error of less than ±0.8 eV for C1s, O1s and Cu 2p. Peak areas, used to determine experimental atomic ratios, were corrected with the appropriate sensitivity factors and electron mean free paths. The experimental error in the determination of the spectral peak was found to be less than ±7.5%.

RESULTS

1) C1s spectra

XPS C1s spectra for various numbers of laser pulses are shown in Fig. 2. The pure Teflon AF1600 [10,11] is easily recognizable at lower coverages. It changes into a three-peaked structure, which characterizes the Cu-hfac molecular fragment chemically bound to the Teflon surface. The *chemical* bonding of the deposition is indicated by the continued presence of these fragments on the substrate surface in the extremely high vacuum of 10^{-9} Torr in the analysis chamber. Fig.3 shows the peak separation for the case of the highest coverage used in our experiments, as well as the chemical structure of Cu-hfac. The three peaks situated at 292.9, 288.2 and 284.8 eV, in the ratio 2:2:1, are attributed to $\underline{C}F_3$, $\underline{C}$-O and $\underline{C}$H, respectively and correspond to the hfac carbon atoms in positions 1, 2 and 3, as seen in Fig.3. The initial Teflon peak structure and a peak at 283.6 eV, attributed to a $\underline{C}$-

Cu bond, are also found to contribute. The presence of C-Cu chemical bonds has already been reported by us in the case of copper deposition by both evaporation and sputtering [12]. The peak observed at 285 eV, attributed to the C-C bond, may be due to the presence of adventitious carbon or some degradation product of the deposition.

2) O1s spectra

Fig. 4 shows typical O1s spectra for various coverages. For low coverages, the broad structure of pure Teflon AF1600, attributed to a doublet, at 534.5 and 533.7 eV [10, 11], is found; the doublet is due to different environmental positions of oxygen atoms in the Teflon AF1600 chemical structure [11]. With increasing coverage, a new peak develops at 530.6 eV; it has a FWHM of 2.15 eV, indicating a single component. It is attributed to the O-C in the hfac ring. The initial O1s twin peaked structure is attenuated by the presence of the layer growing on the Teflon surface; less than 10% of the original substrate oxygen is observed for the maximum coverage used by us.

3) F1s spectra

Typical F1s spectra are found for increasing coverages in Fig.5. The initial peak keeps its symmetrical shape throughout the deposition, but its FWHM narrows slightly from 2.60 eV to 2.30 eV; it is attributed to the CF_3 in the hfac. This evaluation indicates that the initial three-peaked structure of Teflon AF1600 [11] is continuously attenuated and masked by the CF_3 peak of hfac, at the same energy maximum.

4) $Cu2p_{3/2}$ spectra

$Cu2p_{3/2}$ spectra for various numbers of laser pulses are shown in Fig. 6. Two peaks, placed at 934.7 and 932.4 eV, the first of which is attributed to Cu-(hfac) and the second to Cu-C plus Cu^0, are found for the asymmetrical broad shape of the copper spectrum; this are seen in Fig. 7. The absence of a shake-up in the copper spectrum indicates that there is no detectable Cu^{II}.

The $Cu2p_{3/2}$ envelope may be used to determine the relative concentrations of C-Cu(hfac) and C-Cu species at the Teflon surface. To separate the concentrations of Cu^I-C and Cu^0, which have a indistinguishable peak positions, the following manipulation was carried out: the $Cu2p_{3/2}$ equivalents of the Cu-C peaks in the C1s spectra (283.6 eV) were calculated and the Cu equivalent was subtracted from the Cu-C+Cu^0 $2p3_{/2}$ peak areas (932.4 eV). The results, in arbitrary units, are shown in Fig. 8, plotted versus the number of laser pulses.

5) F:C:O:Cu ratios of deposited Cu^I(hfac)

The three-peaked structure of the C1s spectra indicates that the deposited layer is mainly composed of Cu(hfac), which has a theoretical F:C:O:Cu ratio of 6:5:2:1. Experimental peak areas were divided by the appropriate sensitivity factors, verified in our laboratory, to obtain relative concentrations; these were then normalized to unit depth by further division by the appropriate electron mean free path [13]. These ratios were found to be constant as a function of coverage, remaining, to within ±7.5%, at 6:4.6:2:1.05.

DISCUSSION

Fig.8 shows the yield of different copper species versus coverage resulting from our XPS analysis. The experimental points can be fit to a function proportional to 1-exp(-CN), where C is an experimental constant (0.00025 for Cu^0 and 0.00026 for Cu^I-hfac) and N is the number of laser pulses.

The XPS signal attenuation as a function of depth is known to follow an equation of similar form, assuming uniform concentration: $I(d) \propto 1-\exp(-d/\lambda_0)$ [13], where λ_0 is the mean free path of the electrons (≈13 Å for copper). Introducing k, so that N=kd and

equating the two, one obtains values of $k(=1/C\lambda_0)$ of 307.7 $Å^{-1}$ for Cu^0 and 295.9 $Å^{-1}$ for Cu^I. These k values were used to calculate the thickness at any laser exposure. For N=12000, thicknesses of 39 Å and 40.5 Å are obtained, for Cu^0 and Cu^I-hfac, respectively, based solely on signal attenuation. They appear to be in agreement with the fact that, at N=12000, the substrate spectrum is almost obscured, as expected for 95% attenuation at a value of 3λ ($\approx$39 Å). For Cu^I-C the experimental data cannot be fit by a uniform distribution. The initial high values indicate a built-up of carbide for low coverages, before decreasing and following the production of Cu^I-hfac.

This XPS spectral analysis permits us to have an overall picture of the reaction at the deposited copper layer/Teflon AF1600 interface. The initial chemical reaction is activated by the energy of the excimer laser radiation. Like most β-diketonates, Cu(hfac)(TMVS) has an absorption band near 250 nm, due to an electronic charge transfer from a σ bond to copper [14]. After absorbing the 248 nm radiation, the excited molecules break in two, with the release of volatile TMVS and the chemisorption of Cu(hfac). The nature of the Teflon-Cu(hfac) chemical bond is not clear; however, the appearance of a peak, at about 210 nm, in the UV spectra of Teflon AF after excimer irradiation in vacuum, indicates the presence of C=C, which may be implicated in the bonding of Cu(hfac); This is shown, as a difference spectrum (after laser irradiation–before irradiation), in Fig. 9. A small fraction of these adsorbed Cu(hfac) molecular fragments undergoes a disproportionation reaction, producing Cu^0 and releasing volatile $Cu(hfac)_2$ [15]. Further, a fraction of the Cu^0 reacts with carbon sites, forming carbides. The C-<u>Cu</u>/<u>Cu</u>-hfac ratio, initially large, decreases with increasing coverage, indicating an initial accumulation of carbides at the interface. As the layer thickness increases, the Cu-C is limited to the chemical bond between Cu-hfac groups.

The deposited layer is rich in carbon from both hfac groups and organic molecules (impurities incorporated during the deposition). For the greatest coverage used in our experiments, 94% of the initial Teflon AF1600 C1s peak is attenuated by the deposited layer, in agreement with the estimated layer thickness of 39-40 Å.

CONCLUSIONS

XPS analysis was used to assess the chemical reactions of copper deposited by laser MOCVD of Cu(hfac)(TMVS) onto Teflon AF1600. Low coverages were intentionally chosen in order to be able to examine the interface by XPS. For the initial stages of the deposition, Teflon carbons are the only sites to react with copper forming Cu-hfac and carbide. The Cu-C/Cu-hfac ratio, initially large but decreasing with coverage, indicates carbide accumulation at the interface. The constant Cu^0/Cu^I-hfac ratio of 3.8 indicates that these two copper species are produced uniformly during the film deposition. Because the laser induced MOCVD of Cu(hfac)(TMVS) onto Teflon AF1600 under our experimental conditions produces relatively little copper and only 55% in the metallic state, optimization will be necessary before commercialization of the process.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche du Québec for funding.

REFERENCES

[1] F. A. Houle, C. R. Jones, T. Baum, C. Pico and C. A. Kovac, Appl. Phys. Lett., **46**, 204 (1985).

[2] C. R. Moylan, T. H. Baum and C. R. Jones, Appl. Phys., **A 40**, 1 (1986).

[3] Y. S. Liu, C. P. Yukymyshyn, H. R. Philip, H. S. Cole and L. M. Levinson, J. Vac. Sci. Technol., **B 3**, 1441 (1985).

[4] T. F. Deutch, D. J. Ehrlich and R.M. Osgood Jr., Appl. Phys. Lett., **35**, 175 (1979).

[5] D. J. Ehrlich and J. Y. Tsao, J. Vac. Sci. Technol., **B1**, 969 (1983).

[6] M. Meunier, P. Desjardins, M Tabbal, N. Elyaagoubi, R. Izquierdo and A. Yelon, Appl. Surf. Sci., **86**, 475 (1995).

[7] H. S. Cole, Y. S. Liu, J. W. Rose and R. Guida, Appl. Phys. Lett., **53**, 2111 (1988).

[8] R. Izquierdo, J. Bertomeu, M. Suys, E. Sacher and M. Meunier, Appl. Surf. Sci., **86**, 509 (1995).

[9] DuPont Specialty Polymers, Technical Information Bulletins H-16577-1 and H-52454.

[10] D. Popovici, E. Sacher and M. Meunier, J. Appl. Polym. Sci., submitted.

[11] E. Sacher and J. K. Klemberg-Sapieha, J. Vac. Sci. Technol., accepted for publication.

[12] D. Popovici, J. E. Klemberg-Sapieha, G. Czeremuszkin, E. Sacher, M. Meunier and L. Martinu, Microelectronic Engineering, **33**, 217 (1997).

[13] R. Ke, R.T. Haasch, N. Finnegan, L.E. Dottl, R.C. Alkire and H. H. Farrell, J.Vac. Sci. Technol., **A19**, 80 (1996).

[14] J. P. Fackler Jr., F. A. Cotton and D. W. Barnum, Inorg. Chem., **2**, 97 (1963).

[15] N. Awaya and Y. Arita, Thin Solid Films, **262**, 12 (1995).

CAPTIONS

Table

Table I: Experimental conditions for excimer laser induced MOCVD.

Figures

Figure 1: Experimental set-up.

Figure 2: C1s spectra for various numbers of laser pulses.

Figure 3: C1s peak separation for 8000 laser pulses, as well as C-hfac chemical structure.

Figure 4: O1s spectra for various numbers of laser pulses.

Figure 5: F1s spectra for various numbers of laser pulses.

Figure 6: Cu $2p_{3/2}$ spectra for various numbers of laser pulses.

Figure 7: Deconvolution of typical Cu $2p_{3/2}$ high resolution spectrum.

Figure 8: Relative copper concentration versus the number of laser pulses.

Figure 9: UV spectrum of Teflon AF1600 after irradiation; non-irradiated spectrum has been subtracted.

Table I

	PARAMETERS	EXPERIMENTAL VALUES
REACTION CELL	Sample temperature	50^0C
	Initial vacuum	10^{-4} Torr
	Deposition pressure	4.5 Torr
PRECURSOR	Precursor temperature	47^0C
	H_2 flow	10 sccm
LASER BEAM	Fluence on sample	190-220 mJ/cm^2
	Pulse rate	20 Hz

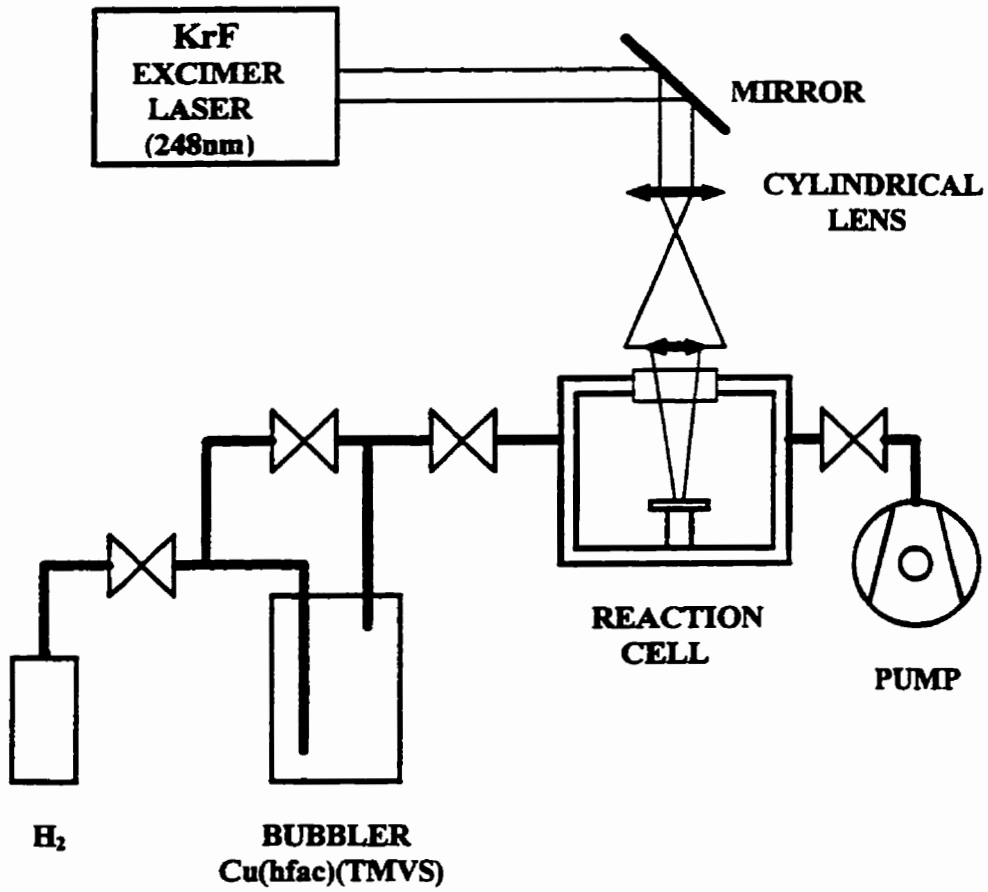

KrF
EXCIMER
LASER
(248nm)
MIRROR
CYLINDRICAL
LENS
REACTION
CELL
PUMP
H_2
BUBBLER
Cu(hfac)(TMVS)

Figure 1

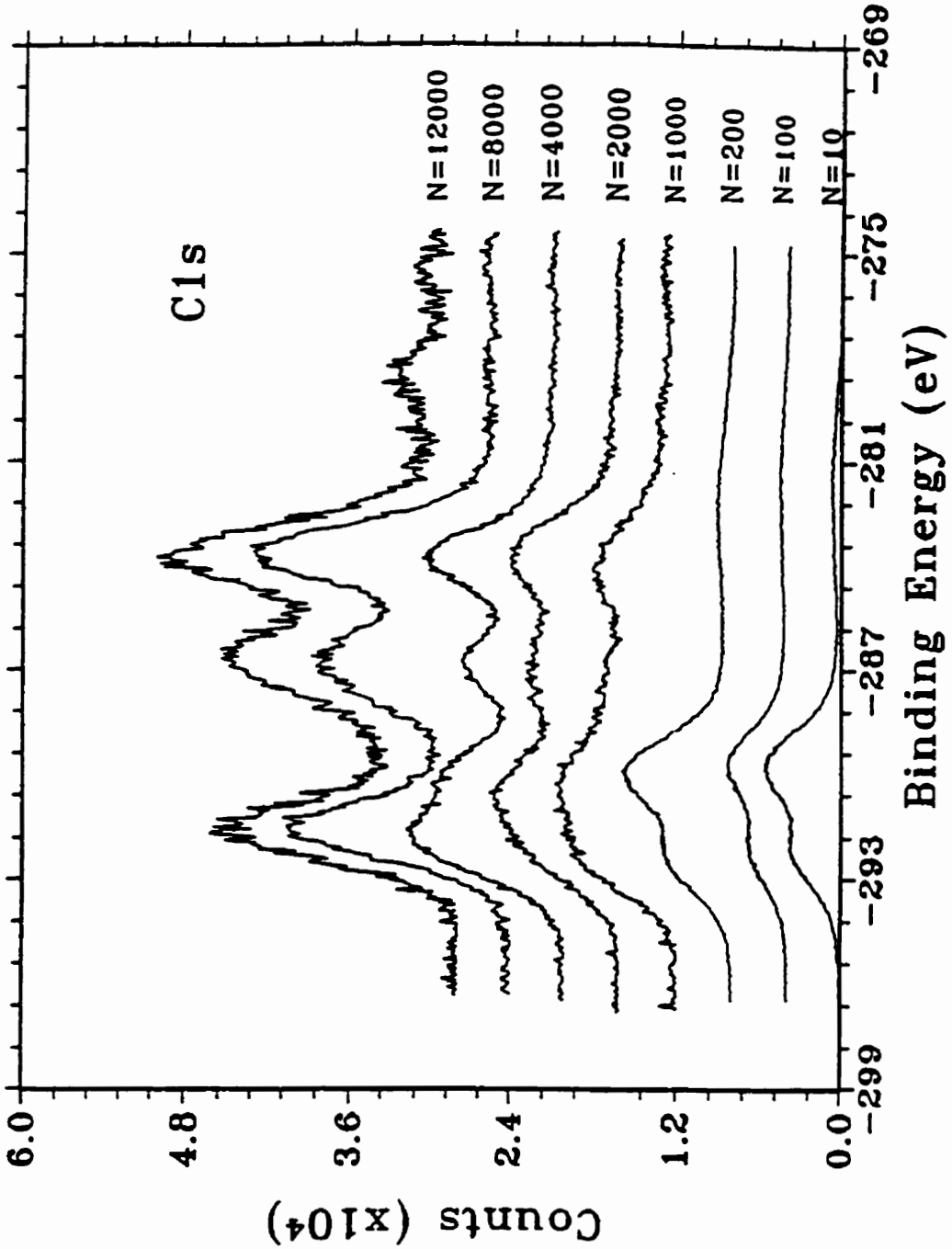

C1s
N=12000
N=8000
N=4000
N=2000
N=1000
N=200
N=100
N=10
Counts (x10⁴)
6.0
4.8
3.6
2.4
1.2
0.0
-299
-293
-287
-281
-275
-269
Binding Energy (eV)

Figure 2

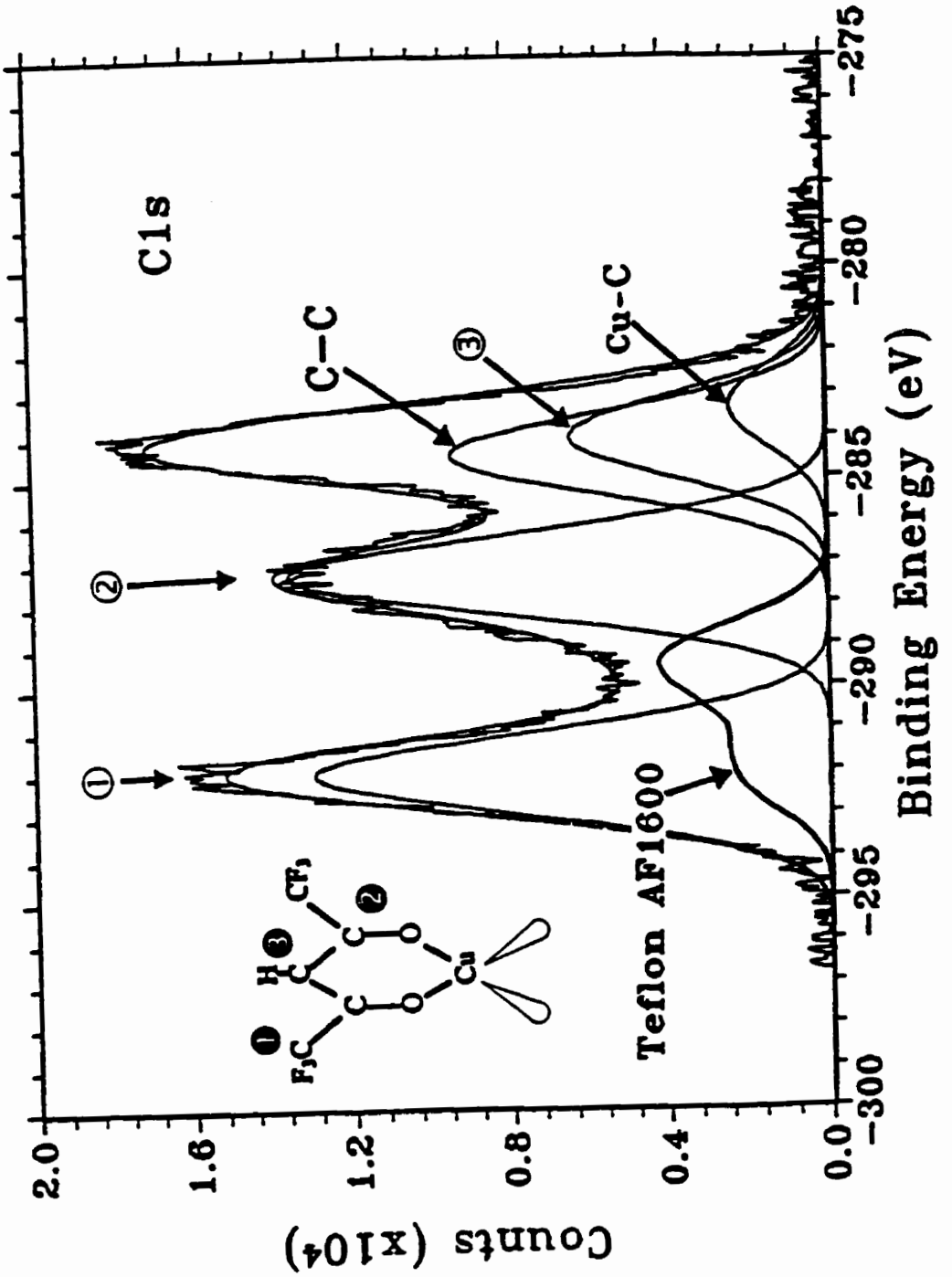

C1s
C—C
Cu-C
Teflon AF1600
Counts (x10⁴)
Binding Energy (eV)
2.0
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
-300
-295
-290
-285
-280
-275

Figure 3

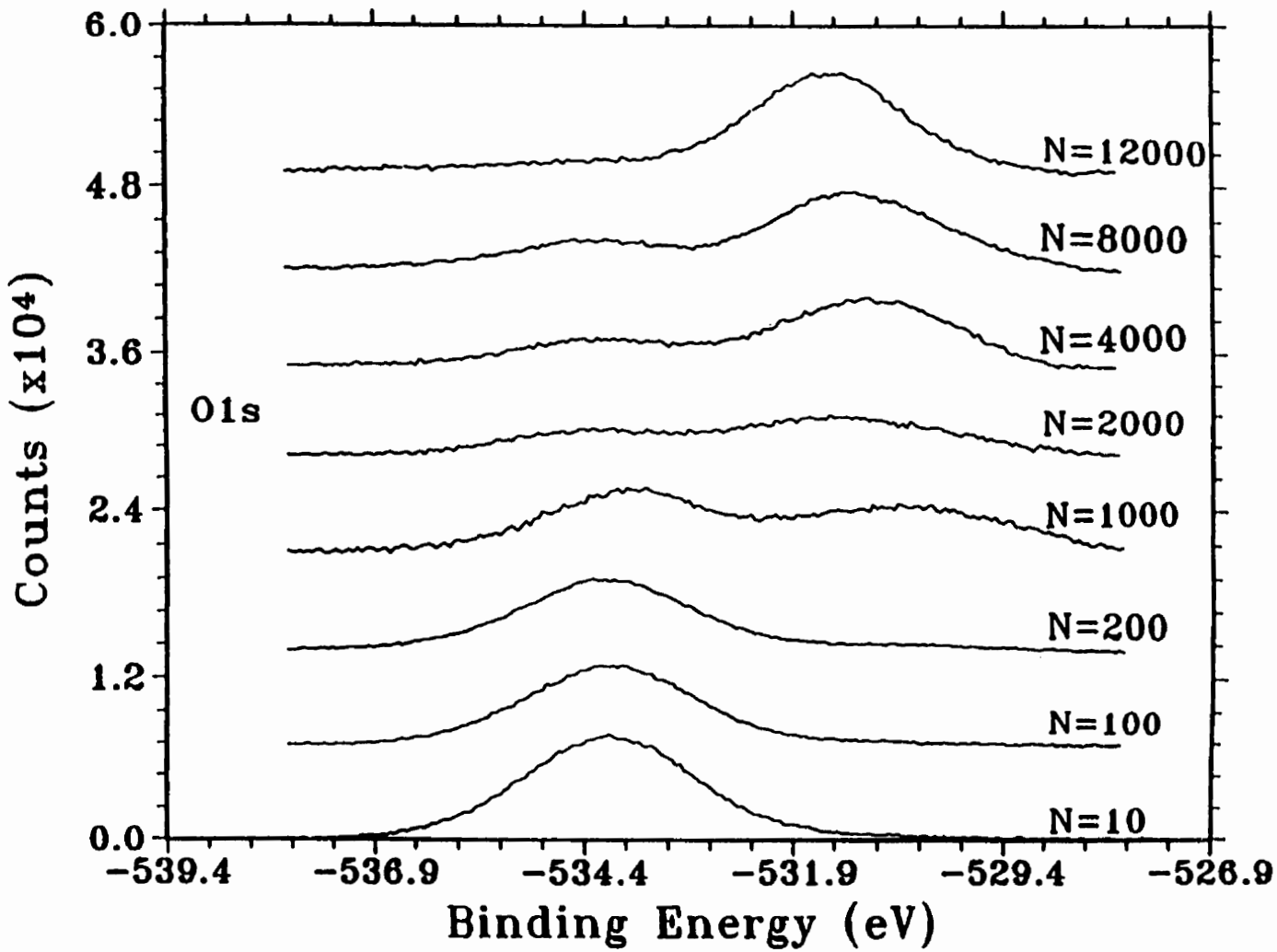

6.0
4.8
3.6
2.4
1.2
0.0
Counts (x104)
O1s
N=12000
N=8000
N=4000
N=2000
N=1000
N=200
N=100
N=10
−539.4
−536.9
−534.4
−531.9
−529.4
−526.9
Binding Energy (eV)

Figure 4

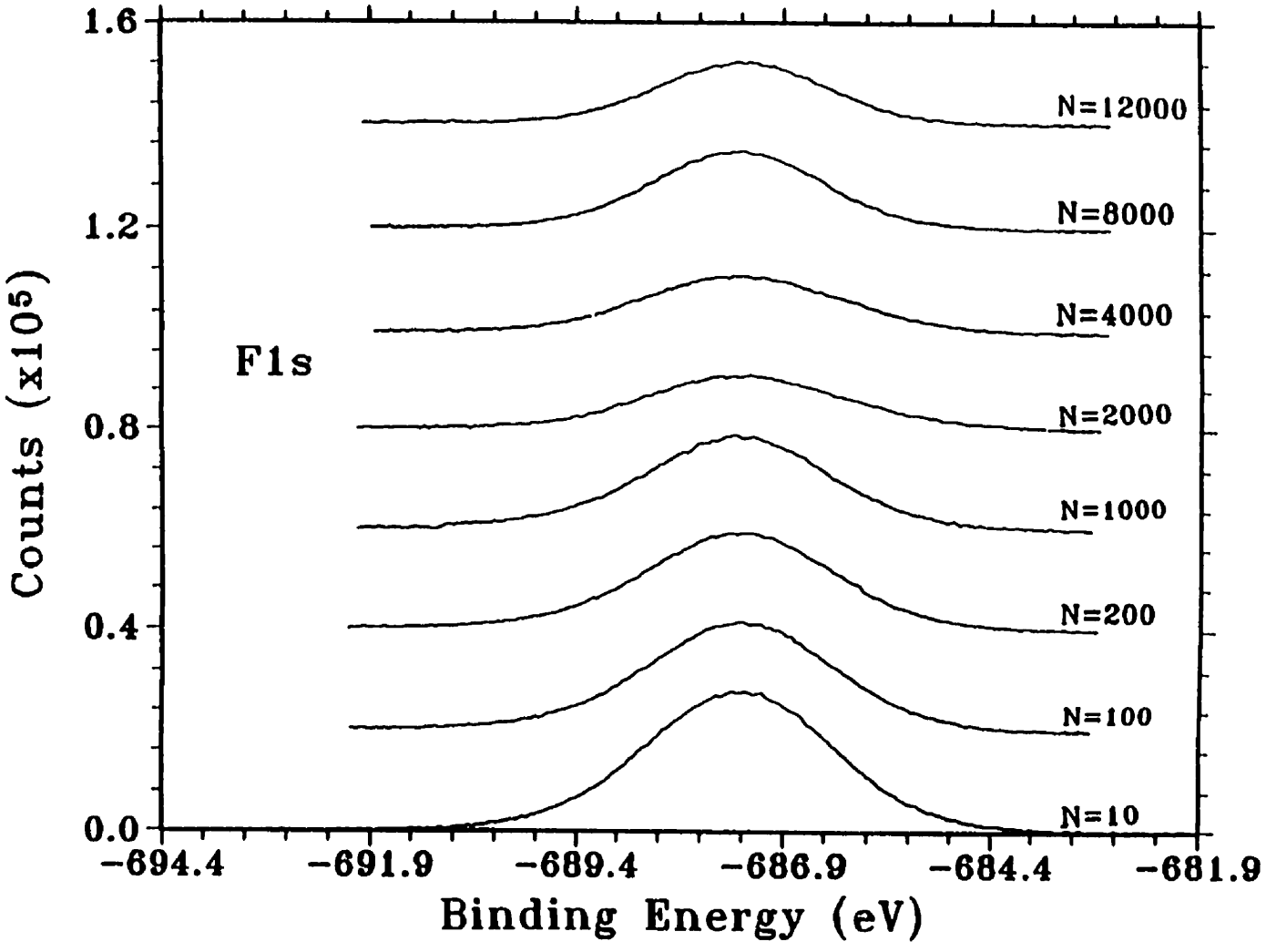

F1s
N=12000
N=8000
N=4000
N=2000
N=1000
N=200
N=100
N=10
Counts (x10⁵)
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
−694.4
−691.9
−689.4
−686.9
−684.4
−681.9
Binding Energy (eV)

Figure 5

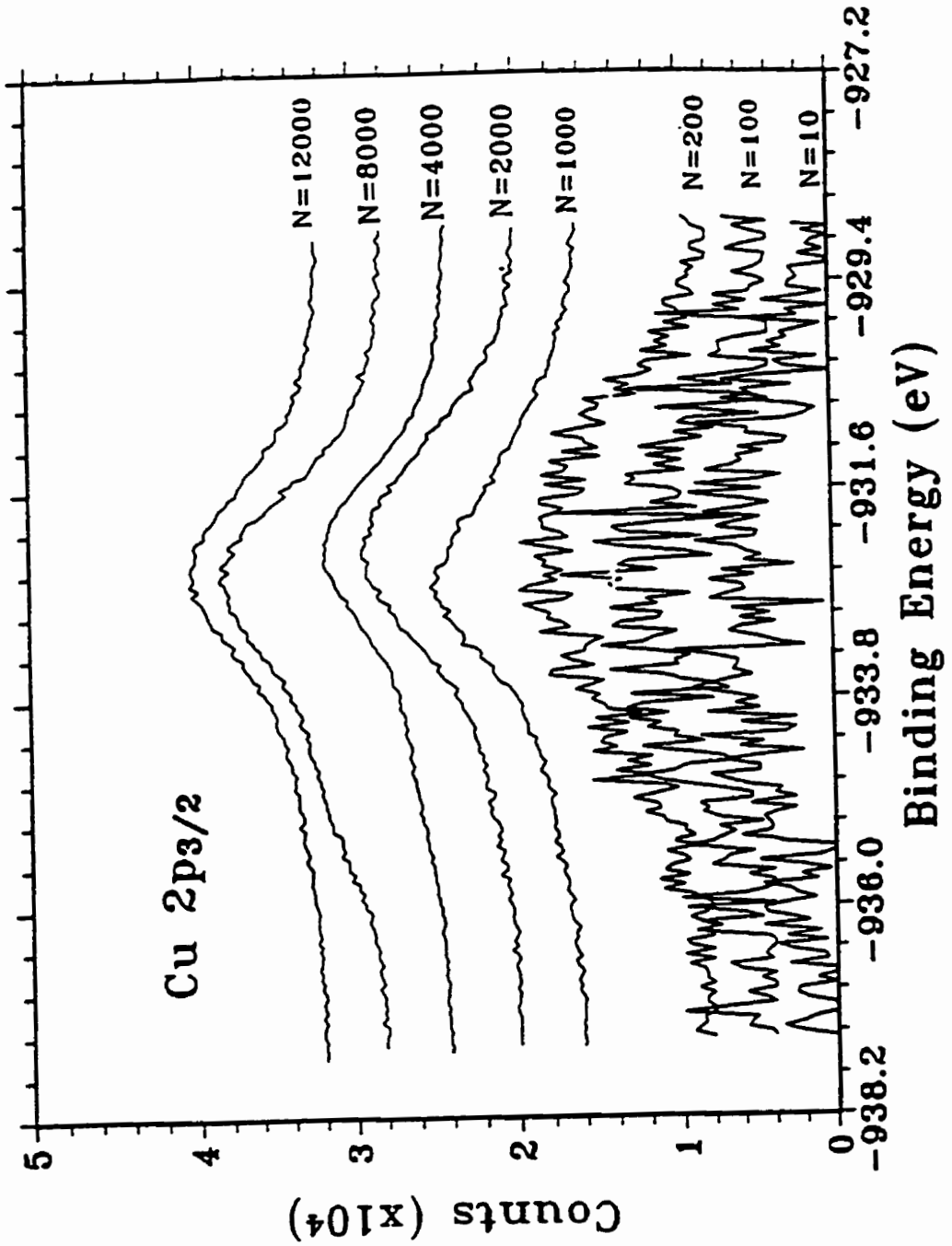

Cu 2p3/2
N=12000
N=8000
N=4000
N=2000
N=1000
N=200
N=100
N=10
Counts (x10⁴)
0
1
2
3
4
5
-938.2
-936.0
-933.8
-931.6
-929.4
-927.2
Binding Energy (eV)

Figure 6

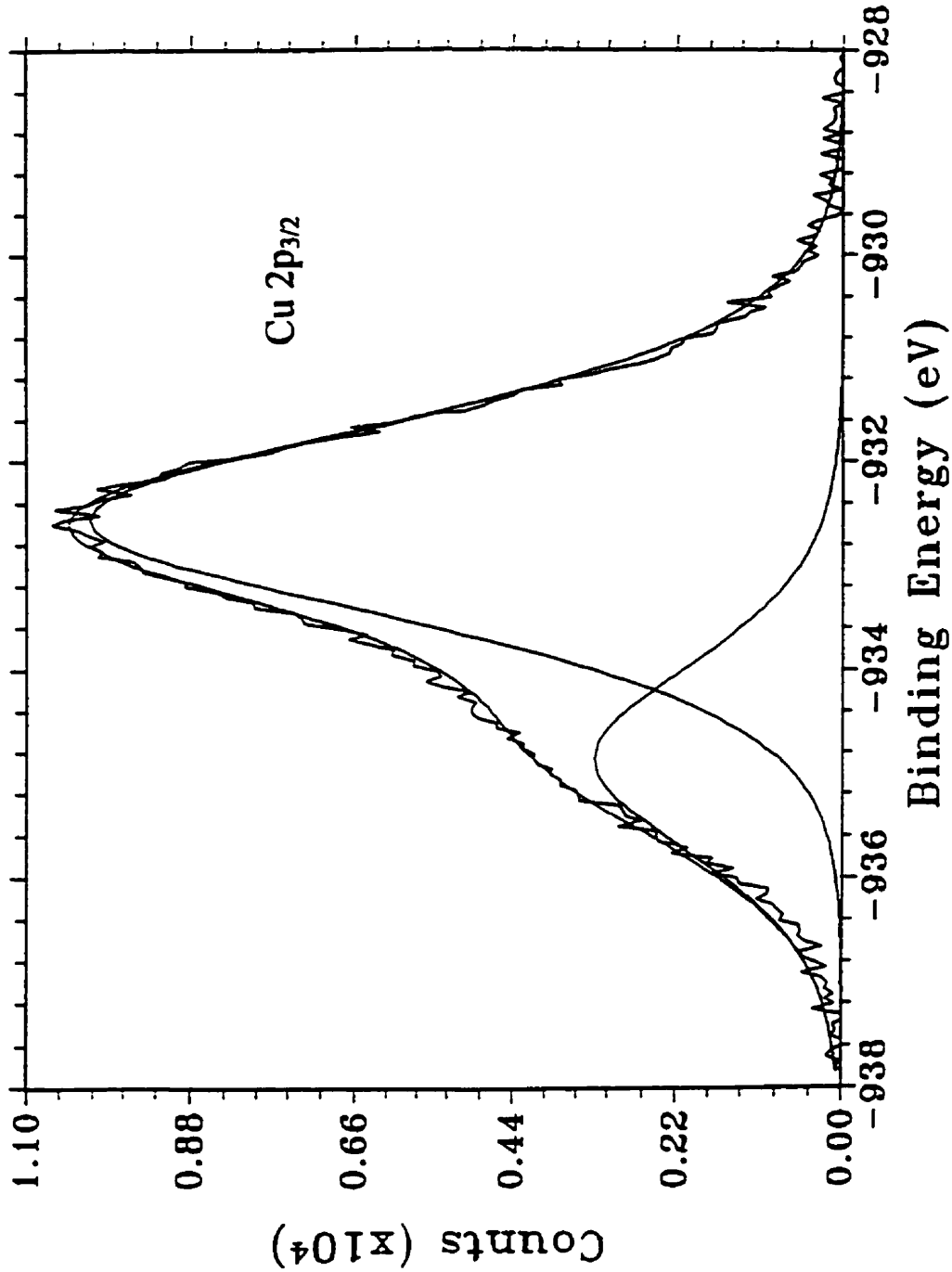

Cu 2p3/2
Counts (x10⁴)
1.10
0.88
0.66
0.44
0.22
0.00
-938
-936
-934
-932
-930
-928
Binding Energy (eV)

Figure 7

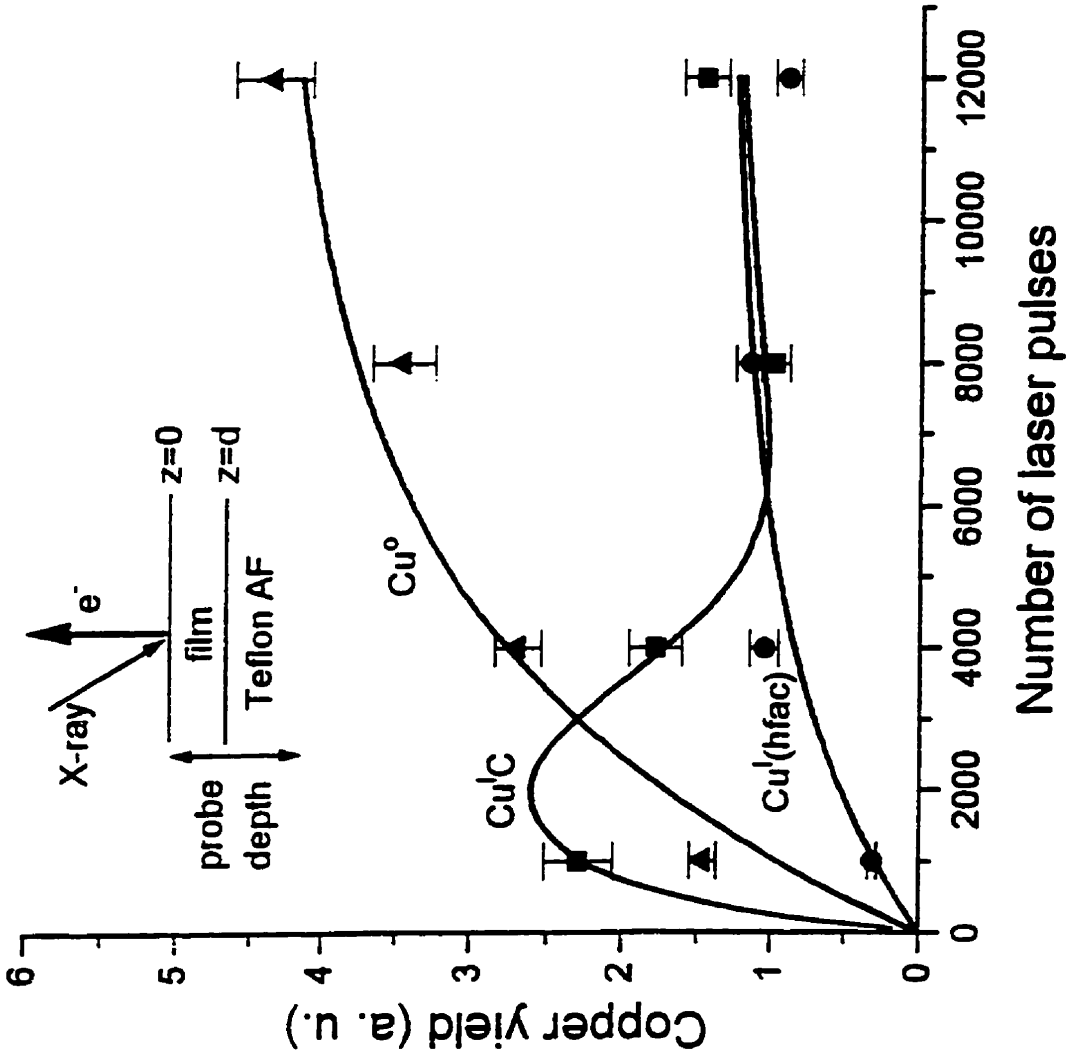

Copper yield (a. u.)
Number of laser pulses
0
1
2
3
4
5
6
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
Cu°
Cu^I C
Cu^I(hfac)
X-ray
e⁻
film
Teflon AF
z=0
z=d
probe depth

Figure 8

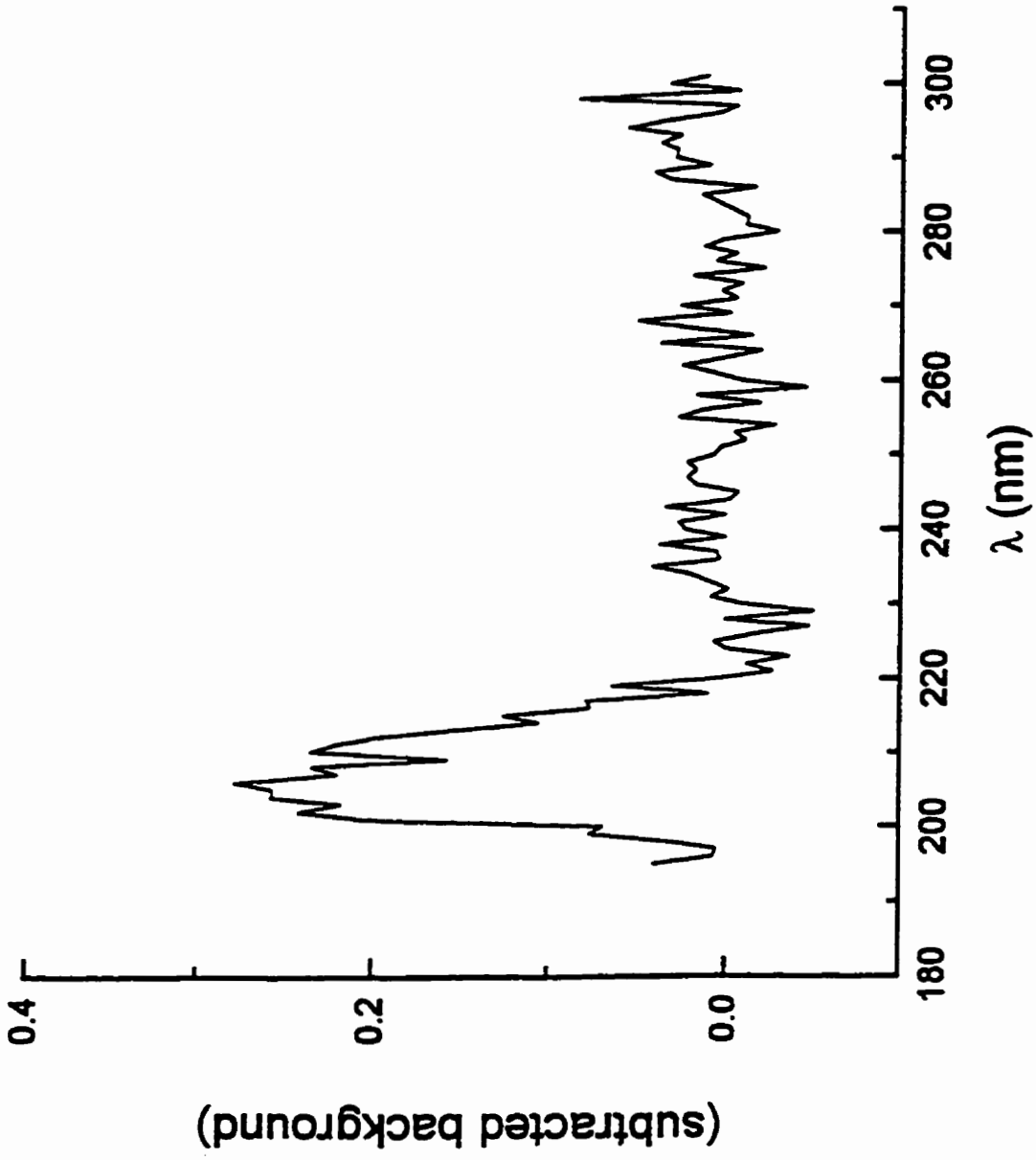

0.4
0.2
0.0
(subtracted background)
180
200
220
240
260
280
300
λ (nm)

Figure 9

4.2.3 Comparaison entre différentes méthodes de dépôt

Une étude comparative entre l'évaporation, la pulvérisation et le dépôt par laser a été entreprise afin d'avoir une compréhension générale des interactions chimiques à l'interface film/polymère. Les similitudes et surtout les différences entre les méthodes physiques de dépôt, évaporation et pulvérisation, ont été reliées aux différentes valeurs des énergies impliqués dans ces procédés. Ainsi l'enthalpie de sublimation qui est égale à la valeur negative de l'énergie de condensation (la sublimation et la condensation décrivent des transformations de phase inverse) des atomes de cuivre peut caractériser l'énergie disponible impliquée dans le procédé d'évaporation. Une courte liste contenant les enthalpies de sublimation pour quelques éléments est présentée dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 L'enthalpies de sublimation pour quelques éléments [97].

Ag	290
Al	330
Au	355
Co	423
Cr	395
Cu	335
Fe	415
Ir	625
Mo	655
Ni	425
Pd	395
Pt	135
Ta	780
Ti	470
V	510
W	840
Zn	135
Zr	606

Par contre, l'énergie disponible pour induire les réactions chimiques dans la pulvérisation est l'énergie cinétique des atomes incidents sur le substrat. Les atomes pulvérisés suivent

une certaine distribution qui dépend de l'énergie du faisceau incident d'Ar^+ sur la cible métallique. Un exemple de cette distribution est montré sur la figure 4.1.

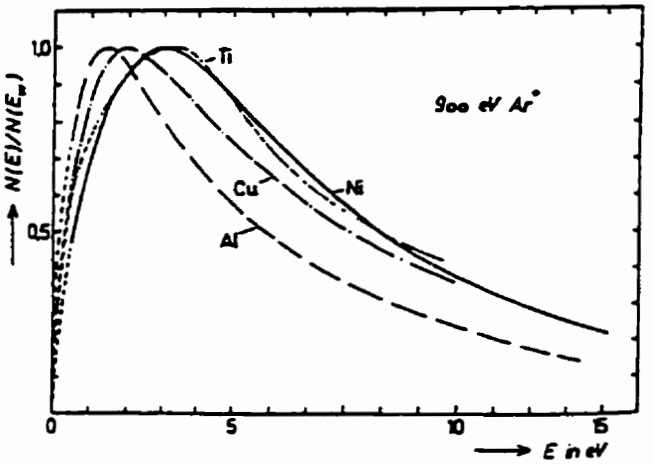


Figure 4.1 La distribution normalisée de l'énergie cinétique des différentes métaux pour une incidence perpendiculaire du faisceau d'Ar^+ [98].

En supposant que l'énergie qui correspond à chaque maximum de distribution est proportionnelle à l'énergie des ions d'argon (6 KeV), on peut déduire que les atomes pulvérisés ont un maximum d'environ 10 fois la chaleur de condensation. En même temps, on peut évaluer le rapport entre l'énergie moyenne et l'énergie de condensation qui est située entre 10 et 100 (on peut aussi noter que la "queue" de la distribution met en évidence la présence d'atomes très énergiques pour lesquels ce rapport dépasse la valeur de 100). Grâce à leur haute énergie, les atomes pulvérisés de cuivre sont très réactifs et se combinent en totalité pour former des fluorures et des carbures. Aucune trace de cuivre métallique n'a été détectée en ce cas. Pour le MOCVD induit par laser excimère, la présence du Cu-hfac, uniformément distribué partout dans la couche déposée, implique un degré inacceptable d'impuretés qui affectent les propriétés électriques du dépôt. Une image d'ensemble sur les réactions chimiques à l'interface Cu/Téflon AF1600, est très utile pour mieux comprendre les phénomènes complexes qui déterminent l'adhérence des

couches de cuivre sur des fluoropolymères notoirement inertes. Ces résultats de synthèse ont été présentés au *"191st Meeting of the Electrochemical Society, Inc."*, à Montréal, mai, 1997, et publié dans les Proceedings.

"Copper Teflon AF1600 Interface Interactions for Multilevel Interconnect Applications"

D. Popovici, M. Meunier, E. Sacher, ECS Proc., 4-6 May, 1997, Montréal, p.44.

COPPER/TEFLON AF1600 INTERFACE INTERACTIONS FOR MULTILEVEL INTERCONNECT APPLICATIONS

D. Popovici, M. Meunier and E. Sacher

Groupe de Recherche en Physique et Technologie des Couches Minces (GCM) and Département de Génie Physique

École Polytechnique de Montéral, C. P. 6079, Succursale Centre-Ville

Montréal, Québec H3C 3A7, Canada

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed to examine the interaction of evaporated, sputtered, and laser CVD-deposited copper with Teflon AF1600 substrates. Graphitization and crosslinking of the fluorocarbon chains, as well as defluorination, Cu-C and C-O• formation were detected for both evaporation and sputtering. The higher energies of the sputtered copper atoms led to the complete reaction of the deposited copper to form carbides and fluorides, although some Cu^0 was detected on evaporation. Laser activated MOCVD, using Cu(hfac)(TMVS), produced films containing both Cu^0 and Cu(hfac).

INTRODUCTION

As multilevel interconnect dimensions have decreased to subquarter micron, in order to meet the requirements of ultralarge scale integration (ULSI) and giga scale integration (GSI) devices, new interconnect materials and associated metallization processes are being intensely investigated [1,2]. High density, high frequency on-chip and chip-to-chip interconnects demand a reduction of the signal delay time, $\tau=R\times C$, where R represents the resistance of the metal line and C is the capacitance of the interlayer insulator. Copper has a lower resistivity (bulk resistivity $\rho=1.68$ $\mu\Omega$ cm) than the presently used aluminum (2.66 $\mu\Omega$ cm) [2]. It also displays enhanced electromigration and stress resistance. Low permittivity insulators, such as fluoropolymers ($\varepsilon=2$) are being investigated worldwide as replacements for the presently employed polyimides ($\varepsilon=3.4$).

A strong interfacial adhesion with no metal diffusion is extremely important for fabrication processing and long term device reliability. In the case of poor adhesion, the thermal and hygroscopic expansion coefficient mismatch can easily damage the microelectronic device exposed to extreme conditions, either during fabrication or subsequent use [3]. Extensive diffusion of the metal interconnect line into the interlayer insulator can modify its dielectric properties, affecting the stability of the device or even destroying it by short-circuiting separate lines [4]. Diffusion barriers must be used in this case, in order to prevent the degradation of the electrical characteristics of the chip. Both

adhesion and diffusion must be carefully investigated if new materials are to be successfully introduced in the microelectronics industry. In the case of copper/Teflon AF1600 this is particularly important, since copper is known to have a relatively high diffusion coefficient [5], and fluoropolymers are notorious unreactive.

The latest performances in computer circuitry require dimensions of via holes in multilevel metallization structures to decrease to under 0.25 μm, while associated aspect ratios must increase to four or higher [2]. Since conventional physical vapor deposition presents difficulties in delivering this particular geometry, other deposition processes, such as chemical vapor deposition (CVD) or laser-activated chemical vapor deposition, must be considered.

This contribution presents a general overview of our studies of the copper metallization of fluoropolymers, particularly Teflon AF1600, using evaporation, sputtering and laser metal-organic CVD (LMOCVD). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to examine the metal-polymer interface, from whence the necessity of limiting our analysis to a few nanometers of film thickness. UV spectroscopy was also employed as an additional technique to characterize the chemical surface modifications.

EXPERIMENTAL

Teflon AF1600, purchased from DuPont as a 6% solution in perfluorinated solvent, was further diluted 50% with Sigma Fluorinert FC-77 and spun at 4000 rpm onto a freshly

cleaned Si wafer. After drying for several minutes at room temperature and backing for 10 minutes at 110^0C, the solvent was completely removed by heating at 165^0C. As recommended by manufacturer [6], an annealing for 15 minutes, at 330^0C was also performed, in order to increase the layer uniformity. A film thickness of 2-3 μm was obtained.

Both evaporation and sputtering were carried out in the preparation chamber of our XPS system at a pressure of 10^{-8} Torr. A Waldrop-Grant type electronic beam evaporator [7] was employed in the case of copper physical vapor deposition. An evaporation rate of 2 Å/s was used to deposit Cu in the nominal thickness range of 4-24 Å. Sputtered copper deposition was obtained by using the sputtering unit of our XPS spectrometer, at an Ar^+ energy of 6 kV; this gave a deposition rate of 4 Å/s in the nominal thickness range of 20-40 Å. The experimental setup for the laser deposition is shown in Figure 1. LMOCVD was carried out at a constant temperature of 50^0C in a stainless steel reaction chamber, using Cu(hfac)(TMVS), purchased from Schumacher under the name of CupraSelect, as the metal-organic precursor. A Sierra SIDE TRAK III mass flow controller was used to ensure an accurate and reliable flow of hydrogen carrier gas through a quartz bubbler, while the precursor pressure in the reaction chamber was measured by an MKS Instruments Baratron gauge. To avoid any undesirable recondensation, the inlet lines were heated at a slightly higher temperature (55^0 C) than the organometallic source (47^0 C). Programmable temperature controllers were used to ensure uniform heating of both the delivery lines and the CupraSelect source. KrF excimer laser radiation (248 nm) was

excimer laser radiation (248 nm) was used to activate photochemical deposition onto the Teflon AF surface. The fluence was measured at the irradiation plane by a GENTEC EM-1 laser energymeter with an ED200 detector. A novel optical system, employing an anamorphotic cylindrical lens, was designed to achieve the required size, intensity and uniformity of the irradiated area, as well as to reduce copper deposition onto the inside surface of the coupling window.

CHARACTERIZATION TECHNIQUES

Interfacial chemical interactions was studied with a VG ESCALAB MARK II spectrometer at a pressure of 10^{-9} Torr. Non-monochromated Mg K_α X-rays of 1253.6 eV gave an energy resolution of 0.8 eV. In order to avoid polymer degradation during spectral accumulation, all spectra were irradiated at a low source power (10 kV and 10 mA). Stray electrons were absorbed by a thin aluminum film positioned in front of the X-ray source and no flood gun was used to reduce sample charging. To account for the charge shift during X-ray exposure, the $Cu2p_{3/2}$ peak was arbitrarily placed at 931.0 eV. High resolution spectra were recorded at an analyzer pass energy of 25 eV. Emerging electrons were collected at a fixed take-off angle of 30^0 from the surface for conventional XPS. Spectral peaks were analysed using a nonlinear least mean squares program developed in our laboratory. The background was subtracted before peak separation, while the FWHM values and Gaussian/Lorentzian ratios used were similar to those

determined by us for other fluoropolymers. Peak areas, used to determine experimental atomic ratios, were corrected with the appropriate sensitivity factors and electron mean free paths. The experimental error in the peak areas was found to be less than ±7.5%.

A Perkin-Elmer UV/VIS/IR spectrometer was used to record UV transmittance spectra, from 200 nm to 259 nm, before and after excimer laser irradiation (with no Cu deposition), in order to examine chemical modifications at the Teflon AF1600 surface. Spectral subtraction was used to enhance the detectability of new peaks.

RESULTS

Original Teflon AF1600

An XPS analysis of the original Teflon AF1600 has been performed by us and the results were published in a previous paper [8]. C1s, F1s and O1s spectra were deconvoluted and separated peaks were assign to different atom positions of the Teflon structure. Figure 2 indicates the various C sites on the structure of the original Teflon AF1600 and Table I gives an overview of peak attributions.

Physical vapor deposition

A typical C1s spectrum is shown in Figure 3. The original pure Teflon AF1600 C1s spectrum, shown in the inset, is easily recognizable above 287 eV. The new peaks detected below this binding energy, attributed to C-CF, C-C and C-Cu in order of

decreasing binding energies [9], indicate graphitization and crosslinking as well as carbide formation.

In the case of the F1s spectra, the three initial components [8] decrease linearly, while maintaining their ratios [9], indicating a uniform loss of fluorine. This is in good agreement with the crosslinking graphitization of carbon chains, which is a consequence of defluorination and free radical formation.

For the O1s spectrum, the appearance of two new peaks, at lower binding energies, indicates the formation of oxygen free radicals (-O•), as a result of homolytical C-O bond scission. The similar evolution of these two peaks suggests that the two slightly different oxygens have the same propensity to react [9]. Vapor deposition occurs with little loss of oxygen.

As the amount of deposited copper increases, the $Cu2p_{3/2}$ spectrum becomes narrower, with FWHM values decreasing from 2.5 to 1.8 eV, indicating the presence of Cu^0. The relative concentration of copper carbide present at the interface was estimated from the ratio between the total area of the Cu peak and the area of the C-Cu peak, calculated from the C1s spectra. This ratio remained essentially unchanged, indicating that about 50% of the deposited copper remained in the metallic state. Interfacial reactions, in the case of evaporation are found in Table II, under EVAPORATION [10].

Sputtering

Spectra on sputtering exhibit characteristics similar to those found for vapor deposition. Nevertheless, some new peaks indicate the formation of additional species. While the C1s spectrum shows no important differences, the F1s spectrum presents a new peak at a binding energy of 682.5 eV. It is attributed to F^- and it increased with the amount of coverage. Unlike the case of evaporation, where the loss of oxygen was negligible, the amount of oxygen lost on sputtering was about 30% for the highest coverage. Scission of the second C-O bond, from continually forming C-O•. free radicals, accounts for this significant loss of oxygen.

A typical $Cu2p_{3/2}$ spectrum, presented in Figure 4, differs qualitatively from the vapor deposited copper spectra. The position of the major peak was found to be at 932 eV, indicating there is no Cu^0 left unreacted. Two additional peaks, at 934.3 eV and 936.0 eV, indicates the presence of Cu^I and Cu^{II}. Based on a comparison of Cu^I, Cu^{II} and F^- concentrations, these peaks are attributed to CuF and CuF_2; a shake-up (not shown) is a clear indication of the presence of the Cu^{II} state. The evolution of various copper species is shown in the inset of Figure 3. Chemical reactions at the interface in the case of sputtering deposition are summarized in Table II, under SPUTTERING [10].

Laser-activated chemical vapor deposition

Figure 5a shows the C1s spectrum and the peak separation for the case of the highest coverage, as well as the chemical structure of Cu-hfac, chemically adsorbed on to the

Teflon AF1600 surface. The three peaks situated at 292.9, 288.2 and 284.8 eV are attributed to hfac (CF_3, C-O and CH, respectively, corresponding to carbons in positions 1, 2 and 3 in Figure 5a). The initial Teflon peak structure, and two additional peaks at 283.6 eV and 285.0 eV, are also necessary to fit the C1s envelope. They are assigned to C-Cu and C-C, which is probably a degradation product.

Both the O1s and F1s peaks argue for the presence of hfac on the Teflon AF surface. In the case of oxygen, the initial Teflon AF1600 doublet (534.5 and 533.7 eV) is progressively attenuated by the presence of the growing layer, while a new peak, attributed to O-C in hfac ring, develops at 530.1 eV. The fluorine peak keeps its symmetrical shape but narrows slightly with increasing coverage. This is due to the continuous attenuation of the original Teflon AF triplet and the increase in intensity of the CF_3 in the depositing hfac.

A typical $Cu2p_{3/2}$ spectrum is shown in Figure 5b. Two peaks, at 934.7 and 932.4 eV, the former attributed to Cu-(hfac) and the latter to Cu-C and Cu^0, account for the asymmetrical broad shape of the copper spectrum. The absence of the shake-up structure indicates that there is no detectable Cu^{II} in the deposited film. To separate the contribution of Cu^0 from Cu^I-C (spectroscopically indistinguishable), the copper equivalent of the Cu-C peak in the C1s spectra (283.6 eV) was subtracted from the Cu-C + Cu^0 peak area. The results are shown in the inset of Figure 5b. Interfacial reactions for laser deposition are summarized in Table II, under LASER DEPOSITION.

The nature of the Teflon AF1600-Cu(hfac) bond is not clear. However, the *chemical* nature of the bonding is suggested by the continued presence of these fragments on the substrate surface in the ultravacuum of 10^{-9} Torr in the analysis chamber. The appearance of a peak, at about 210 nm in the UV spectrum of uncoated Teflon AF1600 after excimer irradiation, indicates the presence of C=C due to defluorination [11], which may be implicated in the bonding of subsequently deposited hfac.

DISCUSSION

An overall picture of the chemical interactions produced by vapor deposition, sputtering and laser MOCVD, resulting from XPS analysis, is presented Table II. In the cases of vapor deposition and sputtering, there are similarities because both are physical processes which lead to chemical interaction. The differences are due to the different energies involved in the deposition processes. Thus, the kinetic energy of the copper atoms sputtered on Teflon surface is at least an order of magnitude higher than the condensation energy released by the deposition of evaporated copper [3,12,13]. In the case of laser-induced deposition, the presence of Cu-hfac is due to a *partial* disproportionation of Cu-(hfac)(TMVS), a reaction which is catalyzed by the presence of electrically active surface sites [2,14].

CONCLUSIONS

Physical vapor deposition, sputtering and laser-activated MOCVD were used to deposit copper onto untreated amorphous Teflon AF1600 substrates. Conventional XPS analysis was performed to study chemical reactions at the interface. This study shows that: 1) both evaporated and sputtered Cu react on deposition; 2) Cu^0 is initially produced on evaporation but not on sputtering; 3) Laser-activated MOCVD gives deposited films containing both Cu^0 and degradation products.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and by the Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche du Québec.

REFERENCES

1. S. P. Murarka, R. J. Gutmann, A. E. Kaloyeros and W. A. Lanford, Thin Solid Films, **236**, 257 (1993).

2. G. Braeckelmann, D. Manger, A. Burke, G. Peterson A. E. Kaloyeros, C. Reidsema, T. R. Omstead, J. F. Loan and J. J. Sullivan, J. Vac. Sci. Technol., **B 14**, 1828 (1996).

3. E. Sacher, Prog. Surf. Sci., **47**, 237 (1994).

4. S. P. Murarka and M. C. Peckerar, *Electronic Materials, Science and Technology*, edited by H. B. Ivanovich, Academic Press, 1989, p. 169.

5. F. K. LeGoues, B. D. Silverman and P. S. Ho, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 220 (1988).

6. DuPont Specialty Polymers Technological Information Bulletins H-16577-1 and H-52454.

7. J. R. Waldrop and R. W. Grant, J. Vac. Sci. Technol., **A1**, 1553 (1983).

8. E. Sacher and J. E. Klemberg-Sapieha, J. Vac. Sci. Technol., accepted.

9. D. Popovici, J. E. Klemberg-Sapieha, G. Czeremuskin, A. Alptekin, L. Martinu, M. Meunier and E. Sacher, Metallized Plastics V (1996), edited by K. L. Mittal, accepted.

10. D. Popovici, J. E. Klemberg-Sapieha, G. Czeremuszkin, E. Sacher, M. Meunier and L. Martinu, Microelectronic Engineering, **33**, 217 (1997).

11. A. Bartecki, G. Horvath, J. Szoke and G. Varsanyi, *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region*, edited by L. Lang, Academic Press, 1971, p. 155.

12. R. E. Honig, RCA Rev., **18**, 195 (1957).

13. C. I. Maissel and R. Glang, *The Handbook of Thin Film Technology*, McGrow-Hill, NY, 1970, p. 3.23.

14. S. L. Cohen, M. Liehr, S. Kasi, Appl. Phys. Lett., **60**, 50 (1992).

CAPTIONS

Figures

Figure 1: Experimental setup for laser-induced MOCVD.

Figure 2: Structure of Teflon AF1600 repeat unit.

Figure 3: Typical C1s XPS spectrum on both evaporation and sputtering. Inset: C1s spectrum and peak separation for original Teflon AF1600.

Figure 4: Typical $Cu2p_{3/2}$ spectrum on sputtering. Inset: evolution of different copper species.

Figure 5: XPS spectra for laser-activated MOCVD; a) a typical C1s spectrum and peak separation. Inset: Cu-hfac chemical structure; b) a typical $Cu2p_{3/2}$ spectrum. Inset: the evolution of different copper species.

Tables

Table I: Peak assignments for the original Teflon AF1600 XPS spectra.

Table II: Summary of new peaks and reaction processes derived from XPS analyses of the copper deposition techniques used.

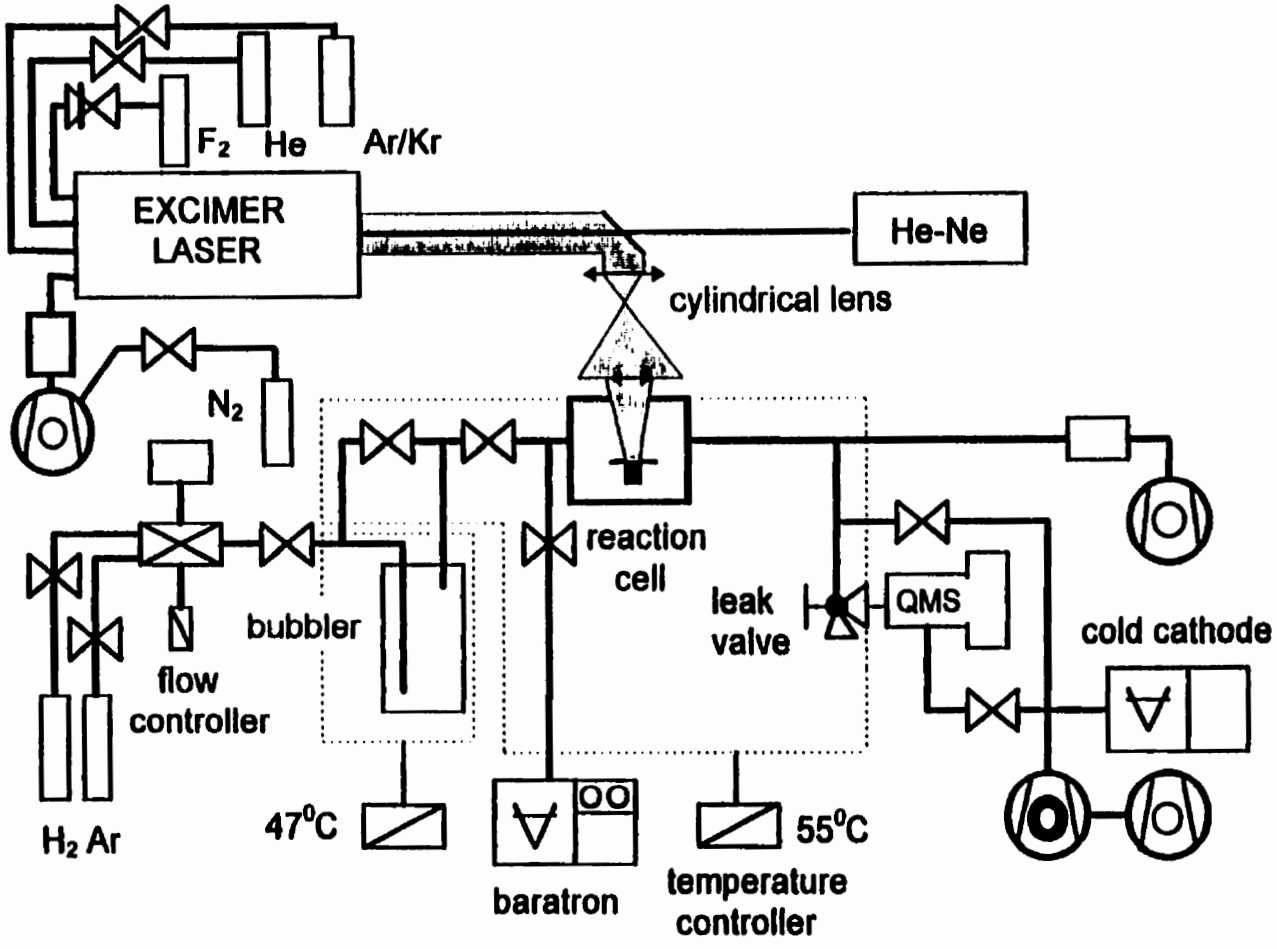

F2
He
Ar/Kr
EXCIMER LASER
He-Ne
cylindrical lens
N2
reaction cell
bubbler
flow controller
leak valve
QMS
cold cathode
H2 Ar
47°C
baratron
55°C
temperature controller

Figure 1

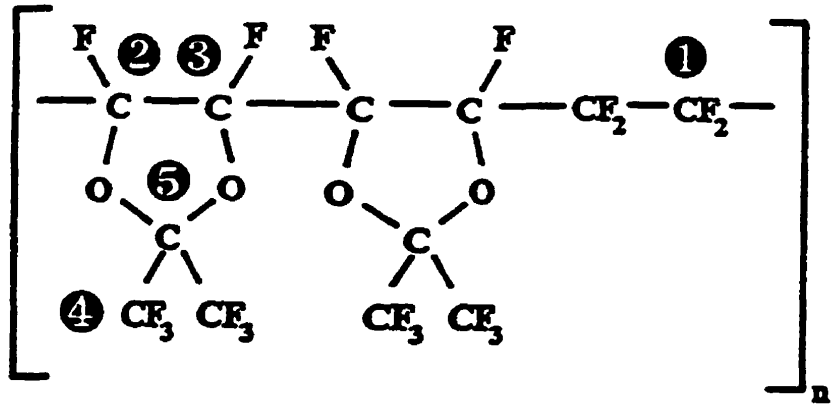


Figure 2

Table I

XPS spectrum	Relative Ratio	Binding Energy (eV)	Attribution Fig. 2
	1	292.0[a]	position 1
	1	291.1	position 2
C1s	1	289.9	position 3
	2	289.0	position 4
	1	287.9	position 5
O1s	1	538.2	(C-O-C)[b]
	1	537.15	(C-O-C)[c]
	1	687.5	CF_2
F1s	3	686.5	CF_3
	1	685.5	CF

a. Peak arbitrarly placed at 292.0 eV; see ref. [8].

b. Adiacent oxygens in Figure 2.

c. Outer oxygens in Figure 2.

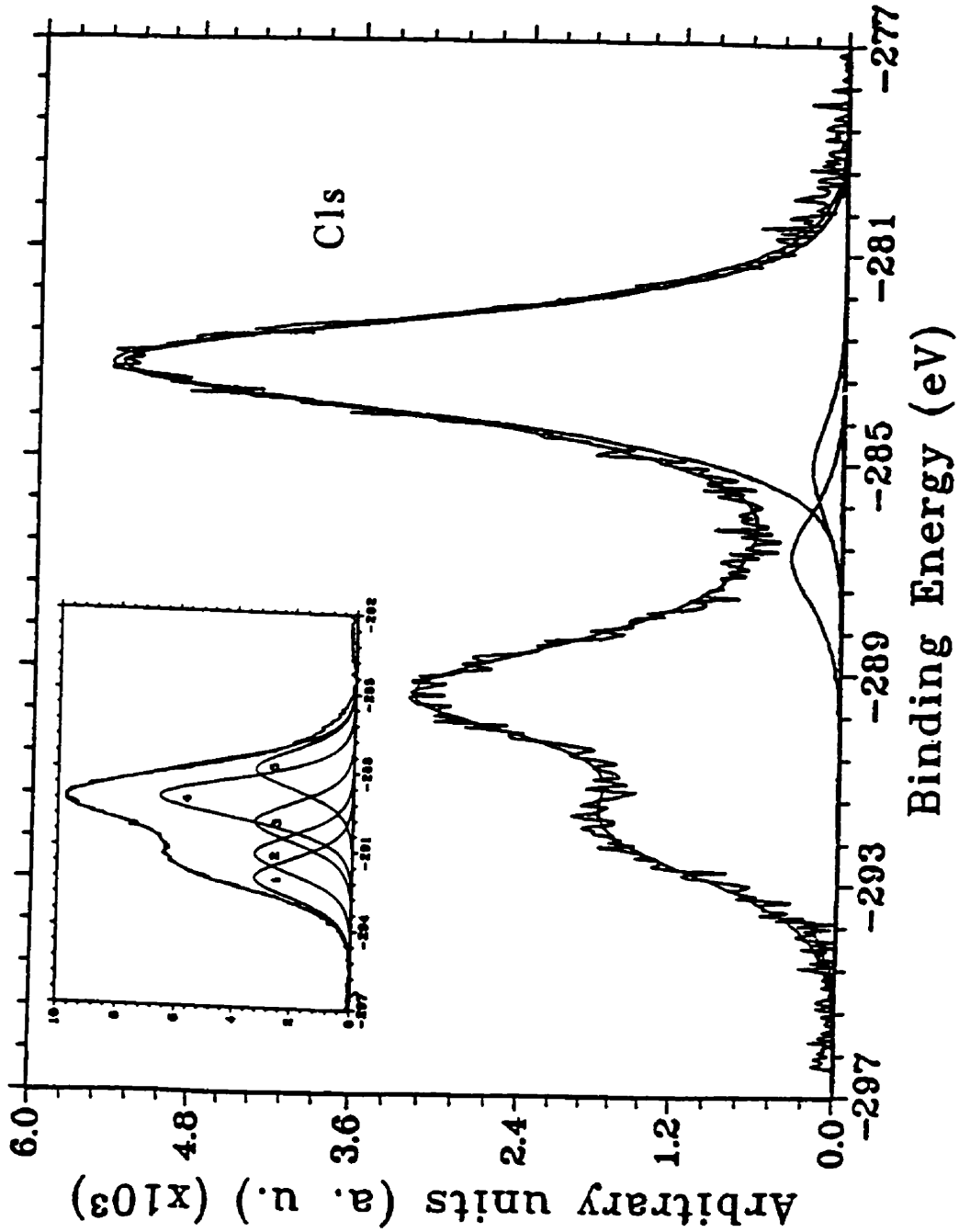

C1s
Arbitrary units (a. u.) (x10³)
6.0
4.8
3.6
2.4
1.2
0.0
-297
-293
-289
-285
-281
-277
Binding Energy (eV)

Figure 3

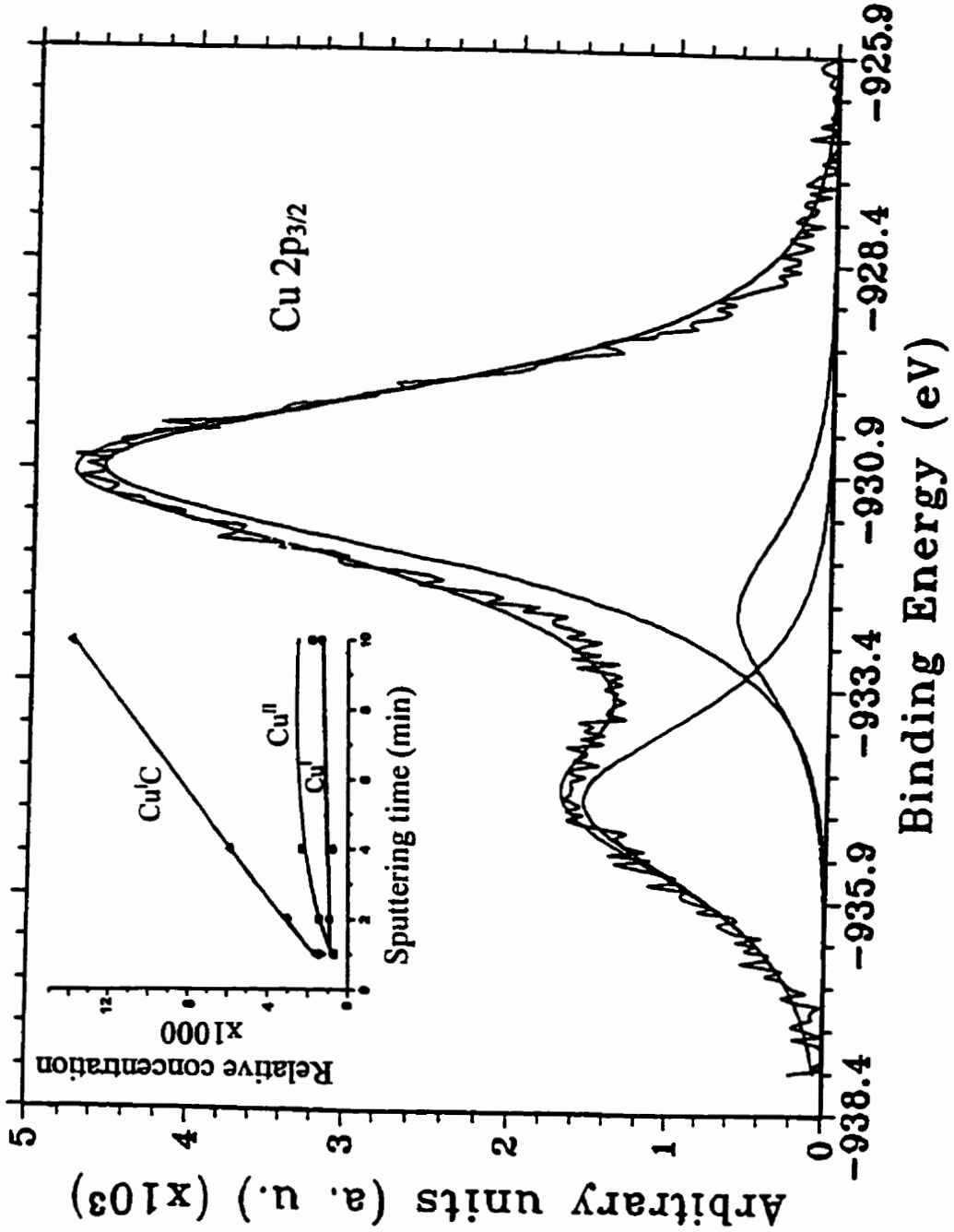

Arbitrary units (a. u.) (x10³)
Binding Energy (eV)
Cu 2p3/2
Relative concentration
x1000
Sputtering time (min)
Cu^I C
Cu^II
Cu^I
0
1
2
3
4
5
-938.4
-935.9
-933.4
-930.9
-928.4
-925.9

Figure 4

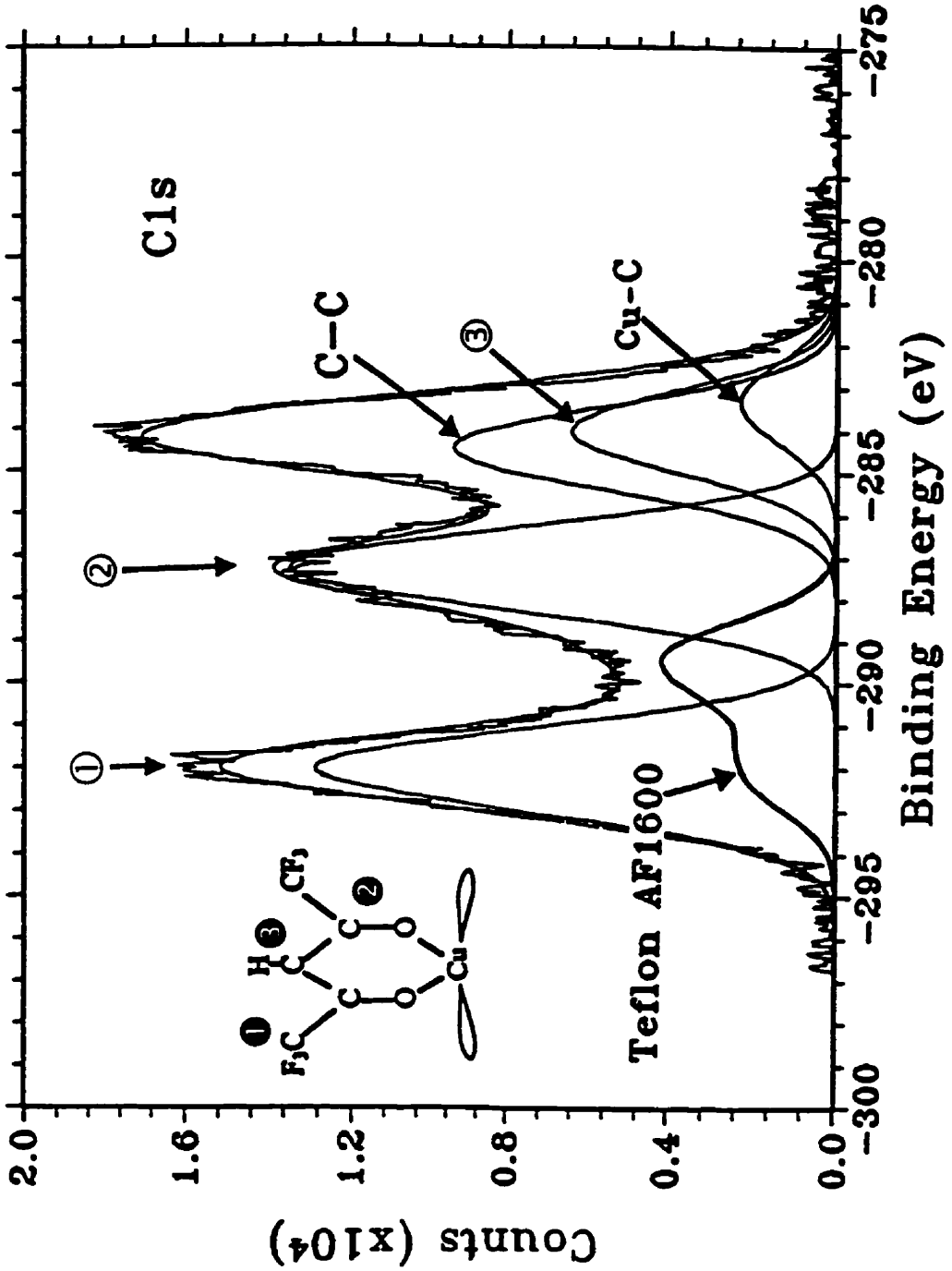

C1s
C—C
Cu-C
Teflon AF1600
Counts (x10⁴)
Binding Energy (eV)
2.0
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
-300
-295
-290
-285
-280
-275

Figure 5a

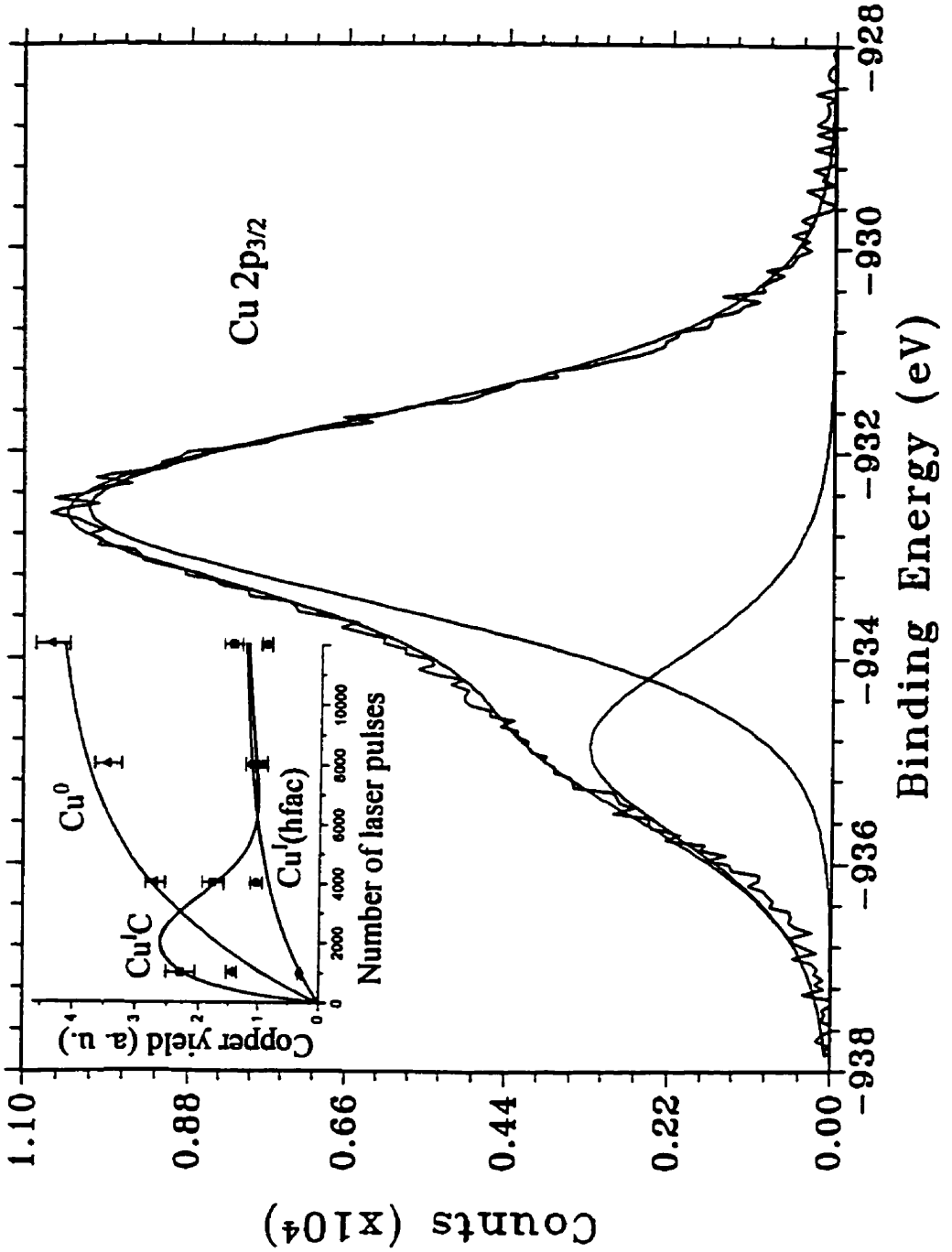

Counts (x10⁴)
1.10
0.88
0.66
0.44
0.22
0.00
-938
-936
-934
-932
-930
-928
Binding Energy (eV)
Cu 2p3/2
Copper yield (a. u.)
Cu0
CuIC
CuI(hfac)
Number of laser pulses
0
2000
4000
6000
8000
10000

Figure 5b

Table II

XPS spectra	EVAPORATION New peaks	EVAPORATION Reaction process	SPUTTERING New peaks	SPUTTERING Reaction process	LASER DEPOSITION New peaks	LASER DEPOSITION Reaction process
C1s	283.7 (C-Cu)	carbide formation	→	the same	292.9 (CF_3)	
					288.2 (C-O)	hfac
	285.4 (C-C)	graphite (crosslink)			284.8 (CH)	
	287.3 (C-CF)	partial loss of F			285.0 (C-C)	graphite
					283.6 (C-Cu)	carbide
F1s	none	loss of F	682.5 (F^-)	fluoride formation	687.1 (CF_3)	hfac
O1s	529.6 (C-O-C)[b]	free radical formation	→	the same + 30% loss of oxygen	530.6 (O-C)	hfac
	530.4 (C-O-C)[c]					
Cu $2p_{3/2}$	931.1 (C-Cu and Cu^0)	copper carbide and metallic Cu	932.1 (C-Cu)	copper carbide	934.7 (C-Cu-hfac)	hfac
			934.3 (Cu^+)	CuF	932.4 (Cu-C and Cu^0)	carbide metallic Cu^0
			936.2 (Cu^{2+})	CuF_2 no Cu^0		

4.3 Structure physique de l'interface.

En plus des différentes interactions chimiques, les modifications physiques de l'interface et la structure morphologique de la surface du dépôt sont également très importantes pour une caractérisation complète de ces systèmes. La caractérisation physique considérée dans notre étude porte sur: 1) la diffusion du cuivre dans le Téflon AF1600 pour les dépôts réalisés par évaporation et par pulvérisation et 2) la structure morphologique des couches déposées par laser.

4.3.1 Étude de la diffusion du cuivre

La concentration relative du cuivre (sans tenir compte des différents états d'oxydation) en fonction de la profondeur, appelée parfois profil de concentration, a été déterminée par une résolution angulaire XPS. Le principe de cette méthode à été exposé dans le chapitre 3.1. Même si la transformé de Laplace constitue une technique d'analyse très puissante, ses applications réelles sont limitées par la difficulté de programmer des logiciels efficaces pour calculer son inverse [99-101]. Par conséquent, nous avons utilisé une méthode indirecte, qui consiste à: 1) choisir une fonction analytique continue (fonction test) ayant le minimum de paramètres, qui est la transformé de Laplace d'un profil physiquement raisonnable; 2) calculer ces paramètres pour que la fonction test corresponde aux données expérimentales; 3) revenir au profil considéré, en utilisant les paramètres déjà calculés. Un profil d'une couche enfouie, avec deux paramètres, a été employé dans les calculs. Ce type de profil de concentration a été déjà déterminé par P. Bertrand et al. en utilisant des mesures RBS [102], pour la diffusion du cuivre dans différents polymères (dans la plupart des références sur la diffusion de cuivre dans des polymères, les conditions de dépôt font que les atomes de Cu diffusent sous la surface et forment des agregats ("clusters") *qui ne diffusent plus* [103-105]). La provenance de cette distribution n'est pas claire, mais on peut supposer qu'une rugosité microscopique de surface affecte les mesures XPS. En

effet, une analyse AFM a montré que cette rugosité est d'environ 10-15 Å sur le Téflon AF1600, ce qui est du même ordre de grandeur que la profondeur des maximums pour les profils considérés. En ce qui concerne les autres méthodes, ils ont démontré sans aucun doute par rétrodiffusion Rutherford et la microscopie électronique en transmission la présence de couches enfouies.

Supposant que la diffusion suit la loi de Fick et considérant seulement les queues des profils-distributions, nous avons calculé les coefficients de diffusion, qui sont en accord avec les coefficients déterminés par d'autres techniques [102,106]. Ces résultats ont été soumis au Journal of Applied Physics et l'article *Angle-Resolved XPS Comparison of AF1600 and Al Kapton Metal Diffusion* est présenté par la suite.

Angle-Resolved XPS Comparison of Cu Teflon AF1600 and Al Kapton Metal Diffusion

D. Popovici, K. Piyakis, M. Meunier et E. Sacher, J. Appl. Phys., 1997, accepté.

ANGLE-RESOLVED XPS COMPARISON OF Cu / TEFLON AF1600 AND Al/KAPTON METAL DIFFUSION

D. Popovici, K. Piyakis, M. Meunier and E. Sacher

Groupe de Recherche en Physique
et Technologie des Couches Minces
and
Département de Génie Physique
École Polytechnique de Montréal
C. P. 6079, Succursale Centre-Ville
Montréal, Québec H3C 3A7
Canada

ABSTRACT

We use angle-resolved XPS to study metal diffusion in the cases of evaporated Cu on Teflon AF1600 and evaporated Al on Kapton polyimide. Although minimal diffusion is essential for long term stability and reliability of microelectronic devices, neither the presently used Al/polyimide nor any new candidates, such as Cu/fluoropolymer, has been sufficiently characterized and compared. Diffusion constants for infinite dilution in both cases were evaluated supposing Fickian diffusion as a first approximation. For the Al/polyimide interface, we found little, if any, diffusion after annealing for 30 minutes at 150°C. In the case of the Cu/Teflon AF1600 interface, the same annealing induces significantly more copper diffusion. These results are discussed with respect to the diffusion equation, and it is shown that the experimental results indicate a concentration-dependent diffusion coefficient; experimental values, measured at infinite dilution of metal in polymer, are also reported.

INTRODUCTION

The drive for higher circuit speeds has led to the examination of new materials for the replacement of the presently used Al-polyimide technology, which provides signal delay times too long to be used in ULSI and GSI applications [1]. New materials, having lower resistivities and lower permitivities, are required for decreased delay times, $\tau = R \times C$ [1], where R is the resistance along the line the signal travels and C is the capacitance of the surrounding dielectric. Additionally, these new materials and their associated metallization techniques must meet several conditions for long-term stability and reliability [2]: interfacial adhesion, diffusion and electromigration are among the more important physical characteristics which can seriously affect the choice of a particular material or technological process.

Metal diffusion into an insulator during manufacture or use-life strongly affects the stability of electronic circuits. When the deposited metal diffuses into the insulator substrate, 1) the metallic layer thickness decreases, which leads to an increased resistivity, 2) the effective insulator thickness and permittivity are modified, changing the circuit impedance and 3) the probability of a fatal short-circuit increases, affecting the overall reliability of the device.

Higher conductivity metals such as Cu and lower permittivity insulators, such as fluoropolymers, are an excellent combination for future high speed chips [3]. Additionally, Cu has better electromigraton characteristics than the presently used Al, while the Teflon AF series of fluoropolymers have the advantage of being soluble in perfluorinated solvents, allowing spin-on deposition. However, the relatively high diffusion of Cu into polymers such as polyimide [4] raises the question of whether its diffusion into fluoropolymers such as Teflon AF1600 is tolerable compared with the generally accepted minimal diffusion of Al into polyimide. While the extent of such diffusion has never been quantitatively measured, the lack of any large changes in the

dielectric properties of Al/polyimide microelectronic devices over their use-life indicates it to be acceptable.

Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a non-destructive technique based on an electron emision signal intensity which has a sufficiently strong and defined angular dependence on the analyzed depth [5]. Since the instrumental developments and new discoveries at Uppsala by K. Seigbahn et al. in the 1960's [6], this method is frequently used in surface-sensitive depth profiling studies [5,7,8]. The in-depth distribution of the chemical composition of a sample can be obtained by analyzing the intensity of photodetected electrons recorded at different take-off angles.

The aim of this paper is to compare metallic diffusion in Cu/Teflon and Al/polyimide systems using XPS. First of all we will demonstrate our approach, which uses an algorithm based on Laplace transforms to treat angle-resolved data [5,9] in order to obtain depth profiles and diffusion coefficients. A secondary aim is to show that this method is capable of following *changes* in depth profiles due to metal diffusion. Here we have found that Cu diffuses noticeably into Teflon AF1600 even after 30 minutes at 150^{0}C. All the profiles found were similar in form to those found previously for several metals on polymers of various chemical structures [10-13]. The diffusion constants evaluated in this paper and those estimated by different methods [10] give gratifyingly similar values. The single annealing condition used in this preliminary study (150^{0}C/30 min) was meant to show the feasibility of our approach. A more detailed study will be submitted shortly.

EXPERIMENTAL

1) Materials

Teflon AF1600 was purchased from DuPont as a solution containing 12 % solids. After 75% further dilution in Sigma Fluorinert FC-77, the solution was filtered and spun onto a

clean Si wafer at 3000 rpm. The samples were subsequently heated in stages to 330°C for 20 minutes, as recommended by the manufacturer [14], in order to remove solvent and improve layer uniformity. A sample thicknesses of 1 to 2 μm was obtained.
The polyimide was a previously untouched 50 μm sheet of DuPont Kapton H, which was cleaned, exposed to a nitrogen jet to remove dust, and introduced into the preparation chamber. Special care was taken during sample manipulation to prevent further chemical contamination, such as by fingerprints.

2) Metallization

Metal depositions were performed in the preparation chamber of our spectrometer, using a modified Waldrop & Grant electronic beam evaporator [15,16]. Electrons, thermally emitted from a tungsten filament, were accelerated in the electric field between the filament and the evaporation source. Their kinetic energy, converted into heat, was used to evaporate the metal. The thickness of the deposited metal was measured by a SYCON quartz crystal monitor. At a preparation chamber pressure of 2×10^{-7}Torr, an electron beam power of 5kV×1.2mA gave a deposition rate of 0.2 Å/s. After rate stabilization and a pre-conditioning time of 2 min, depositions of 30 Å were carried out for both Cu and Al. Some samples were subsequently annealed for 30 minutes in the preparation chamber of our spectrometer, at a temperature of 150°C. Both annealed and non-annealed samples were directly transferred to the analysis chamber without atmospheric exposure.

3) XPS analysis

Angle-resolved XPS was performed using a VG ESCALAB 3 Mark II with a non-monochromatic Mg K_α source. Our preliminary studies showed that the experimental error in the peak area measurements was ± 1.4% when the sample was not removed from its positioner. The error in angle positioning was estimated as ± 1°, while the

perpendicular take-off angle (90^0), used as reference, was established with an absolute error of $\pm 3°$.

In order to avoid polymer degradation during analysis, XPS spectra were accumulated at a low X-ray source power (10 mA and 10 kV) [17]. The vacuum in the analysis chamber was maintained at 10^{-9} Torr. The take-off angle for each sample was varied from 30° to 90° from the sample plane, at increments of 10°.

High resolution spectra were analyzed after Shirley background subtraction. The total areas of the $Cu2p_{3/2}$, Al2p and C1s envelopes were measured and used as initial experimental data for the angle-resolved study. These experimental intensities are related to the take-off angle by the equation [5,9]:

$$I_{exp}(\theta)=(I_0/\lambda_{eff})\int_0^{\infty} c(z)\exp(-z/\lambda_{eff})\,dz \qquad (1)$$

where c(z)=atomic concentration distribution,

I_0=constant, chosen so that $I_{exp}=I_0$ for c(z)=1,

$\lambda_{eff}=\lambda_0 \sin\theta$=effective escape depth,

λ_0=inelastic mean free path (IMFP) for electrons of a defined energy, calculated from Powell's empirical formula [18], being 13 Å and 24.2 Å for copper and aluminum, respectively.

Referring to the equation(1), $I(1/\lambda_{eff})=\lambda_{eff}\, I_{exp}(1/\lambda_{eff})$ is proportional to the Laplace transform of the atomic concentration distribution c(z). The solution leads to the normalized atomic concentration $C(z)=c(z)/c_{max}$, given by:

$$C(z)=\mathcal{L}^{-1}\, I(1/\lambda_{eff}) \qquad (2)$$

where $\mathcal{L}^{-1}$ is the inverse Laplace transform[1].

[1]Because the correct forms of the fitting functions are not known, *a priori*, one must *heuristically* assume a physically meaningful distribution for c(z) with a minimum of parameters and use this profile to calculate the form of the most reasonable fitting function.

RESULTS

1) In-depth distribution

Diffusion processes are generally described by a second order differential equation, known as Fick's second law: $\partial c(z,t)/\partial t = D\partial^2 c(z,t)/\partial z^2$, where c(z,t) is the concentration of the diffusing material, D is the diffusion coefficient assumed to be independent of the spatial coordinate z and t is time. Assuming that: 1) the diffusion is Fickian, as a first approximation and 2) the initial distribution is a metallic layer, buried at a depth z_0 under the surface, we found that $c(z,t) \propto 1/\sqrt{Dt}\ [\exp(-(z-z_0)^2/4Dt)+\exp(-(z+z_0)^2/4Dt)]$. Differentiation shows that this is, indeed, a solution of Fick's second law; the boundary conditions are also satisfied, since $\partial c(z,t)/\partial z=0$ for $z=0$ (there is no mass flux through the interface) and $c(z,t)\rightarrow 0$ as $z\rightarrow\infty$. Because there is no analytical form for the Laplace transform of this solution, it cannot be used as a fitting function for the intensities $I(1/\lambda_{eff})$ of the Cu $2p_{3/2}$ (copper/Teflon AF1600) and Al $2p_{2/3}$ (aluminum/Kapton) XPS spectra which, for both non-annealed and annealed samples, are shown in Figure 1. A more tractable formula, such as $C(z)\propto\exp[-(z/P_1)^2]\ \exp(P_2 z)$, closely approximates the *real* solution. Its Laplace transform $\mathcal{L}\ C(z)=I(s)$ is given by [19]:

$$(\sqrt{\pi}/2)\ \exp[P_1(s-P_2)/2]^2\ \mathrm{erfc}[P_1(s-P_2)/2] \qquad (3)$$

where s is the argument of $I(1/\lambda_{eff})$, $s=1/\lambda_{eff}$.

Equation (3) was used to fit the experimental data presented in Figure 1. The values of the fitting parameters P_1 and P_2 are presented in Table 1. Figure 2 shows the normalized atomic concentration in-depth distributions, which are the inverse Laplacian transforms of the functions (3). Similar distributions were previously found [10-13].

For the C1s spectral intensities, the same procedure was used in an effort to determine the carbon distribution in the probe depth. Unlike the copper case, the exponential distribution $C_c(z) \propto \exp(-P_2 z/P_1)$ was found to be the simplest function fitting the data, $\measuredangle$ $C_c = 1/(P_1+P_2 s)$ [19]. The small values of the $|P_2/P_1|$ ratio, presented in Table 1, indicate that the carbon distribution is essentially uniform, within experimental error, as expected for this small amount of evaporated metal.

2) Diffusion coefficients

The small amount of deposited copper, initially buried, broadens during annealing. The general approach to estimate the diffusion coefficients [10,20] is to neglect the initial parts of these profiles and apply the simple solution of Fick's law only for the tails of the curves:

$$c(z,t) \propto \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) \qquad (4)$$

where D is the diffusion coefficient

t is the annealing time.

Using Equation (4), D can be determined from the slope -1/4Dt of the ln C versus z^2 plot, seen in Figure 3. The diffusion coefficients, evaluated in this fashion, are presented in Table 1.

DISCUSSION

The experimental results forAl/polyimide show, within experimental error, little or no diffusion. Buried layer-like distributions (~10-20 Å deep) have already been found for metals deposited on several polymers [10-13]. This study confirms that our method is

simple and give results which compare well with those of other workers [10-13]. The results suggest that the heat of metal condensation is sufficiently intense to create a buried layer under the polymer surfaces for the limited amount of metal used here. We found that, while aluminum diffuses little in Kapton on annealing, the diffusion of copper in Teflon AF1600 is substantially larger for the same annealing conditions.

The estimated diffusion coefficients for Cu/AF1600, shown in Table 1, have values similar to those previously found for metals in other polymers [10]. To investigate the validity of the diffusion coefficients values, D were calculated as a function of depth. The D(z) curves, presented in Figure 4, show that the diffusion is larger near the surface. It is the asymptotic value, at infinite dilution of metal in polymer, which is obtained from plots such as those in Figure 3, and reported in the literature as being of practical interest.

A computer-assisted one-dimensional simulation, based on the algorithm described by Crank [21], was performed to determine the profiles c(z,t) for various D(z), corresponding to different annealing temperatures. These numerical calculations show that the peak *shift* on annealing, observed in Figure 2 and reproduced numerically in Figure 5, can be qualitatively explained only assuming a position-dependent diffusion coefficient, such as $D(z)=D_0(1+f(z))$, as shown in the inset in Figure 5. This supports our findings of a position-dependent diffusion coefficient, as shown in Figure 4.

The depth resolution at the sample surface was limited by the surface roughness. The average roughness, determined by Atomic Force Microscopy (AFM) in several 100×100 nm regions was estimated at 10-15 Å for both polymers, which is the same range as the initial buried depth of Cu/Teflon AF1600, in Figure 2. We are, therefore, uncertain as to whether this particular initial profile is that of a buried layer or simply due to surface roughness. However, as with previous determinations [10-13], there is no doubt that all other profiles are those of buried layers.

CONCLUSION

Depth profiles were obtained from angle-resolved XPS data, using an algorithm based on the Laplace transform. Diffusion coefficients were determined for Cu in Teflon AF1600 and Al in Kapton polyimide. The buried layer-like diffusion profiles found are similar to those found by several different methods [10] and supports the validity of our approach. A more detailed approach showed that, in fact, the diffusion constants decrease with depth. This variation depends on annealing temperature and may explain the profile shift, which has not been considered in the previous papers. The reported diffusion coefficients are shown to represent only asymptotic values at infinite dilution. A comparison of the relative concentration curves (Figure 2) reveals that while Al undergoes little diffusion into Kapton polyimide on annealing, Cu diffuses noticeably into Teflon AF1600. Although further study is necessary, these preliminary findings suggests that a diffusion barrier may eventually be necessary in the case of the Cu/Teflon AF1600 interface.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherch du Québec for funding.

REFERENCES

[1] S. P. Murarka, R. T. Gutmann, A. E. Kaloyeros and W. A. Lanford, Thin Solid Films, **236**, 275 (1993).

[2] S. P. Murarka and M. C. Peckerar, *Electronic Materials, Science and Technology*, (edited by H. B. Iovanovich, Academic Press, London, 1989), p.269.

[3] P. Singer, Semiconductor International, November 1994, p.52.

[4] F. K. LeGoues, B. D. Silverman and P. S. Ho, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 2200 (1988).

[5] S. Hofmann, Analusis, **9**, 187 (1981).

[6] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Berkmark, S. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg, *ESCA:Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, (Almqvist and Wiksells, Uppsala, 1967).

[7] W. A. Fraser, J. V. Florio, W. N. Delgass and W. D. Robertson, Surface Sci., **36**, 661 (1973).

[8] L. A. Harris, Surf. Sci., **15**, 77 (1969).

[9] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (J. Wiley, 1983), pp.148 and 165.

[10] P. A. Gollier and P. Bertrand, J. Adhesion, **58**, 173 (1996).

[11] N. Marin and Y. Serruys, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., **B105**, 175 (1995).

[12] F. Faupel, Phys. State. Sol., **A134**, 9 (1992).

[13] R. M. Tromp, F. Legoues and P. S. Ho, J. Vac. Sci. Technol., **A3**, 782 (1985).

[14] DuPont Specialty Polymers Technical Information Bulletins H-16577-1 and H-52454.

[15] J. R. Waldrop and R. W. Grant, J. Vac. Sci. Technol., **A1**, 1553 (1983).

[16] J. R. Waldrop, P. Kowalczyk and R. W. Grant, J. Vac. Sci. Technol., **21**, 607 (1982).

[17] D. Popovici, E. Sacher, M. Meunier, to be submitted.

[18] S. Tanuma, C. J. Powell and D.R. Penn, Surf. Interface Anal., **20**, 77(1993).

[19] G. Doetsch, *Guide to the Applications of Laplace Transforms*, (R. Oldenbourg, Munchen, 1961), p. 243.

[20] R. M. Barrer, *Diffusion In and Through Solids*, University Press, Cambridge, 1941, pp.209-211.

[21] J. Crank, *The Mathematics of Difusion*, Clarendon Press, Oxford, 1976, pp139-141.

CAPTIONS

Table

Table 1: Fitting parameters for copper, aluminum and carbon XPS intensities.

Figures

Figure 1: XPS intensities, I(s), $s=1/\lambda_0 \sin\theta$, for copper and aluminum.

Figure 2: Normalized atomic concentration distributions, c(z), showing metal diffusion into Teflon AF1600 and Kapton polyomide.

Figure 3 LnC(z) versus z^2 for different interfaces; the slope, -1/4Dt, was used to evaluate the diffusion coefficients.

Figure 4 Variation of experimental diffusion coefficients as a function of depth, D(z).

Figure 5 A computer simulation of the shift peak profile with annealing temperature, using the depth-dependent diffusion coefficient.

Table 1

Thermal treatment	Interface	Fitting parameter P1	Fitting parameter P2	D (cm^2/s)
NON-ANNEALED	Cu/Teflon	15.62955	0.09308	3.86×10^{-18}
	Al/Kapton	26.32955	0.04909	1.16×10^{-17}
ANNEALED	Cu/Teflon	32.60907	0.08384	2.8×10^{-17}
	Al/Kapton	27.72297	0.05043	1.4×10^{-17}
C1s	Cu/Teflon	0.93	2.8×10^{-3}	
	Al/Kapton	0.99	-1.5×10^{-3}	

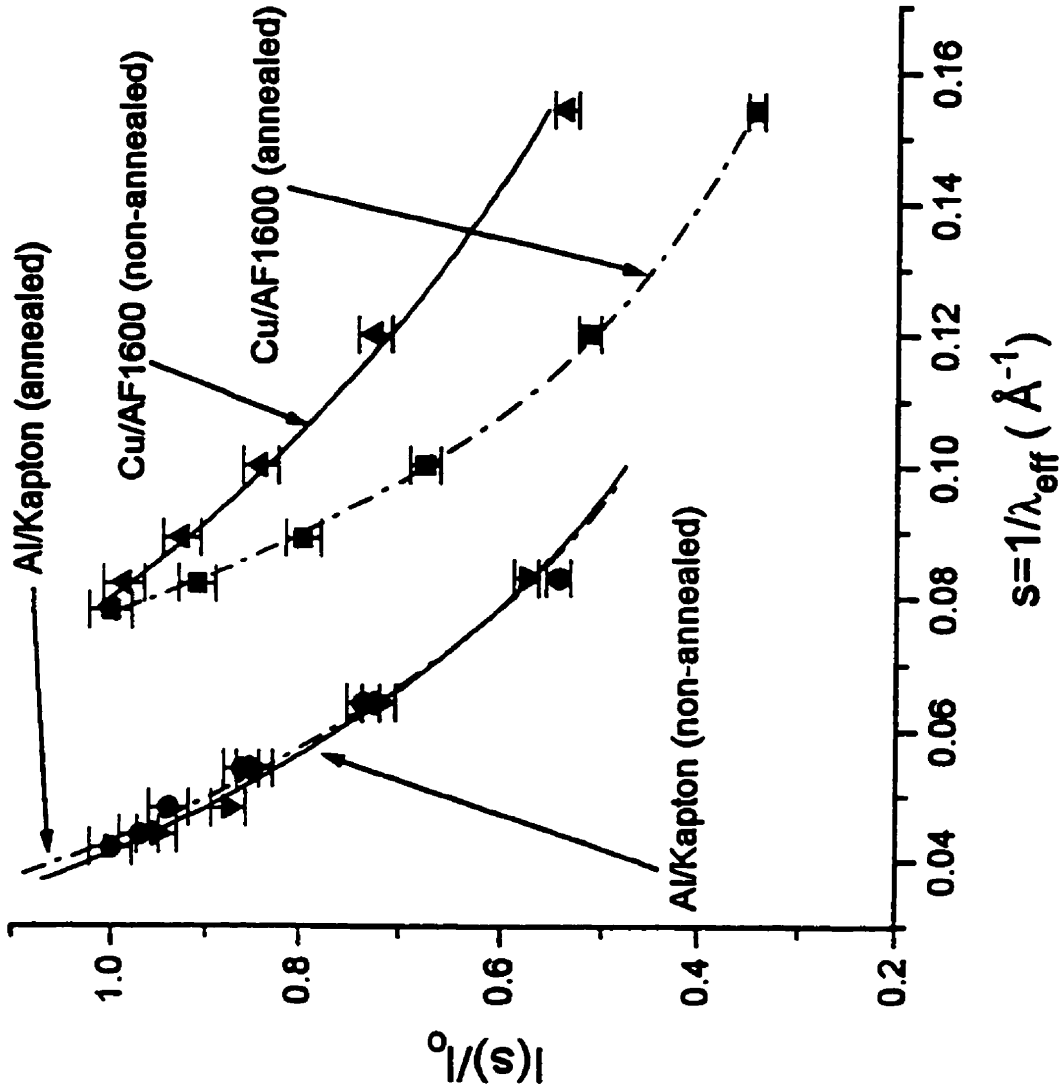

Al/Kapton (annealed)
Cu/AF1600 (non-annealed)
Cu/AF1600 (annealed)
Al/Kapton (non-annealed)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
I(s)/I$_0$
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
0.16
s=1/λ$_{eff}$ (Å^{-1})

Figure 1

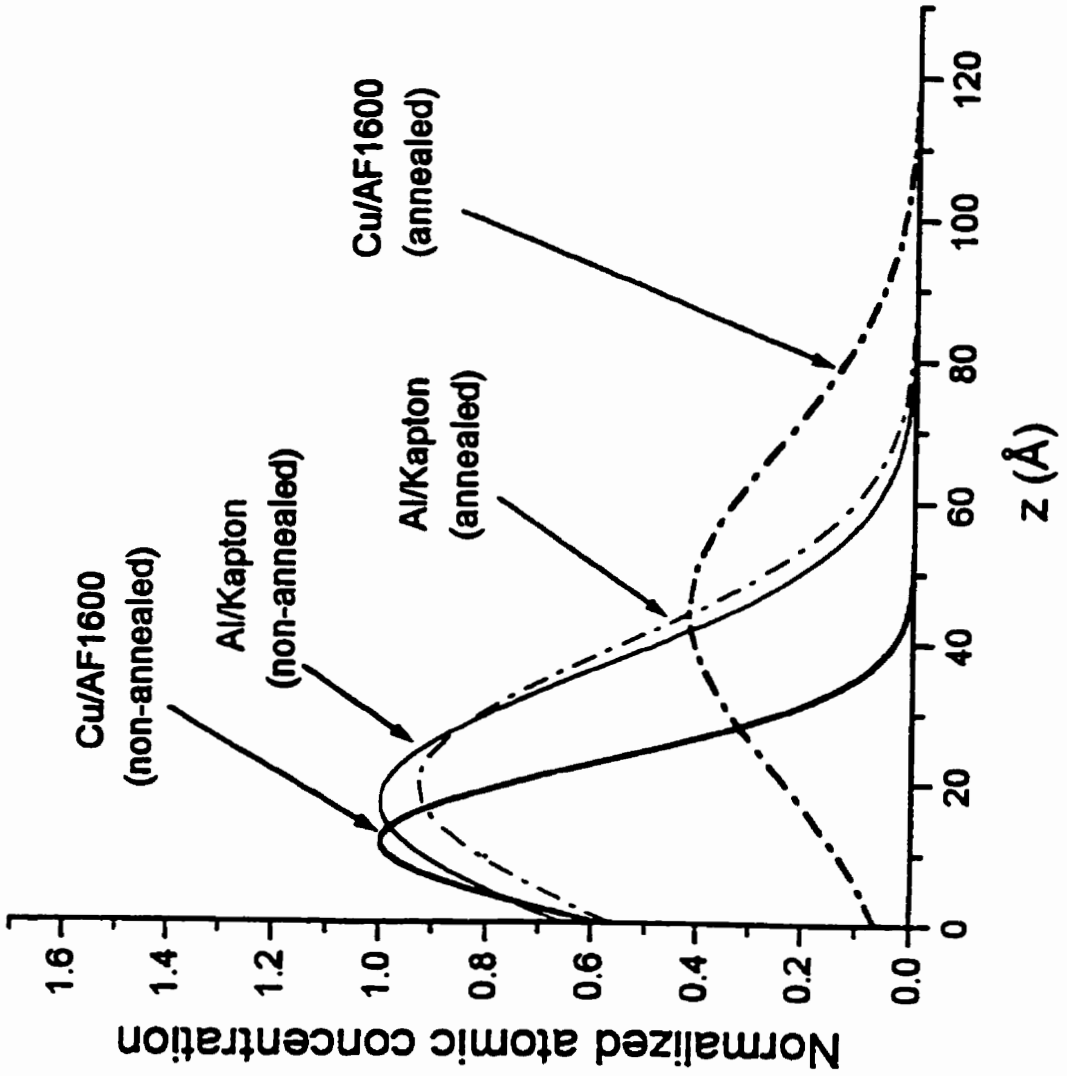

Cu/AF1600
(non-annealed)
Al/Kapton
(non-annealed)
Al/Kapton
(annealed)
Cu/AF1600
(annealed)
Normalized atomic concentration
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
20
40
60
80
100
120
z (Å)

Figure 2

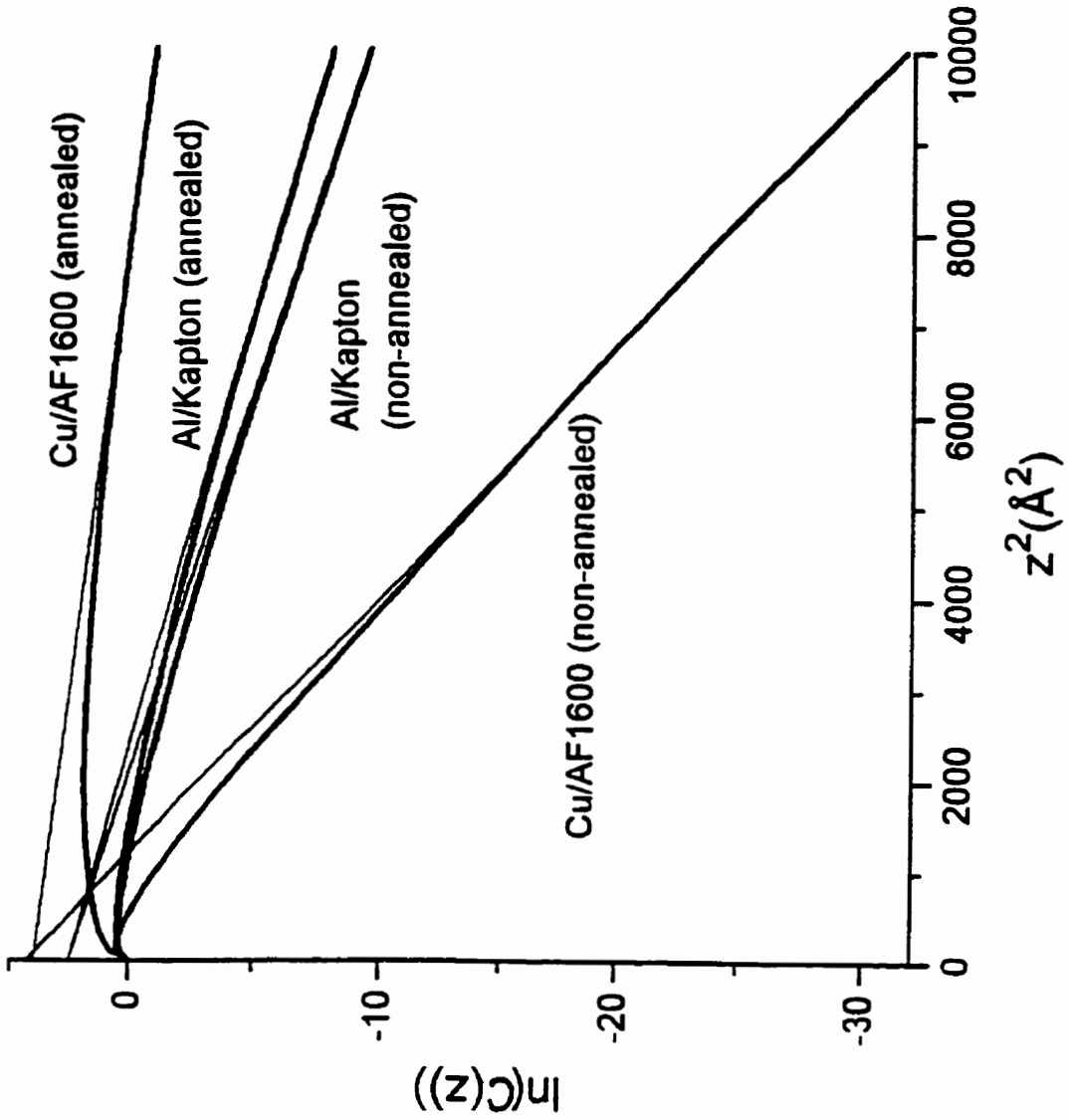

Cu/AF1600 (annealed)
Al/Kapton (annealed)
Al/Kapton
(non-annealed)
Cu/AF1600 (non-annealed)
0
-10
-20
-30
ln(C(z))
0
2000
4000
6000
8000
10000
z2(Å2)

Figure 3

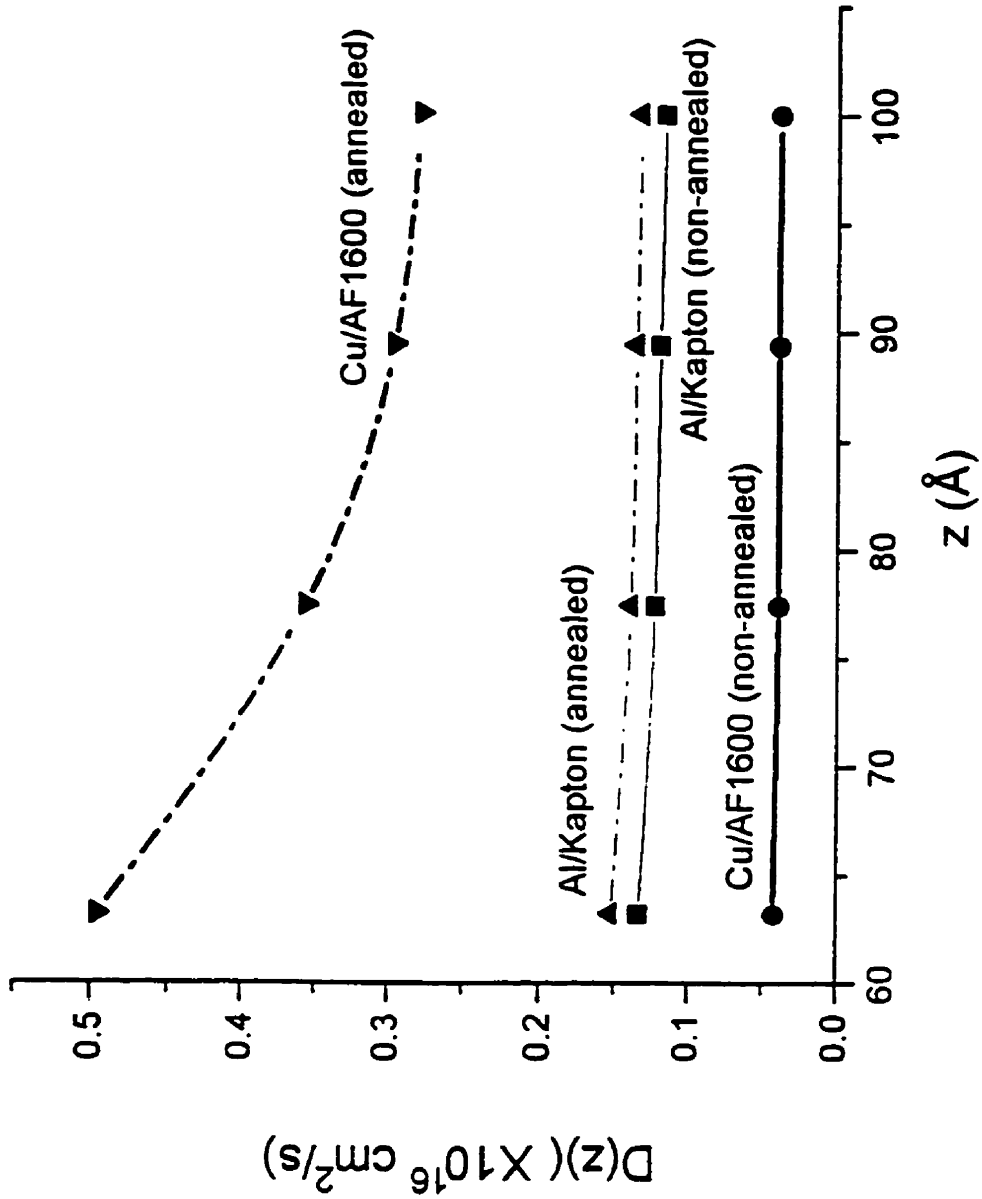

Cu/AF1600 (annealed)
Al/Kapton (annealed)
Al/Kapton (non-annealed)
Cu/AF1600 (non-annealed)
D(z)(X10^16 cm^2/s)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
60
70
80
90
100
z (Å)

Figure 4

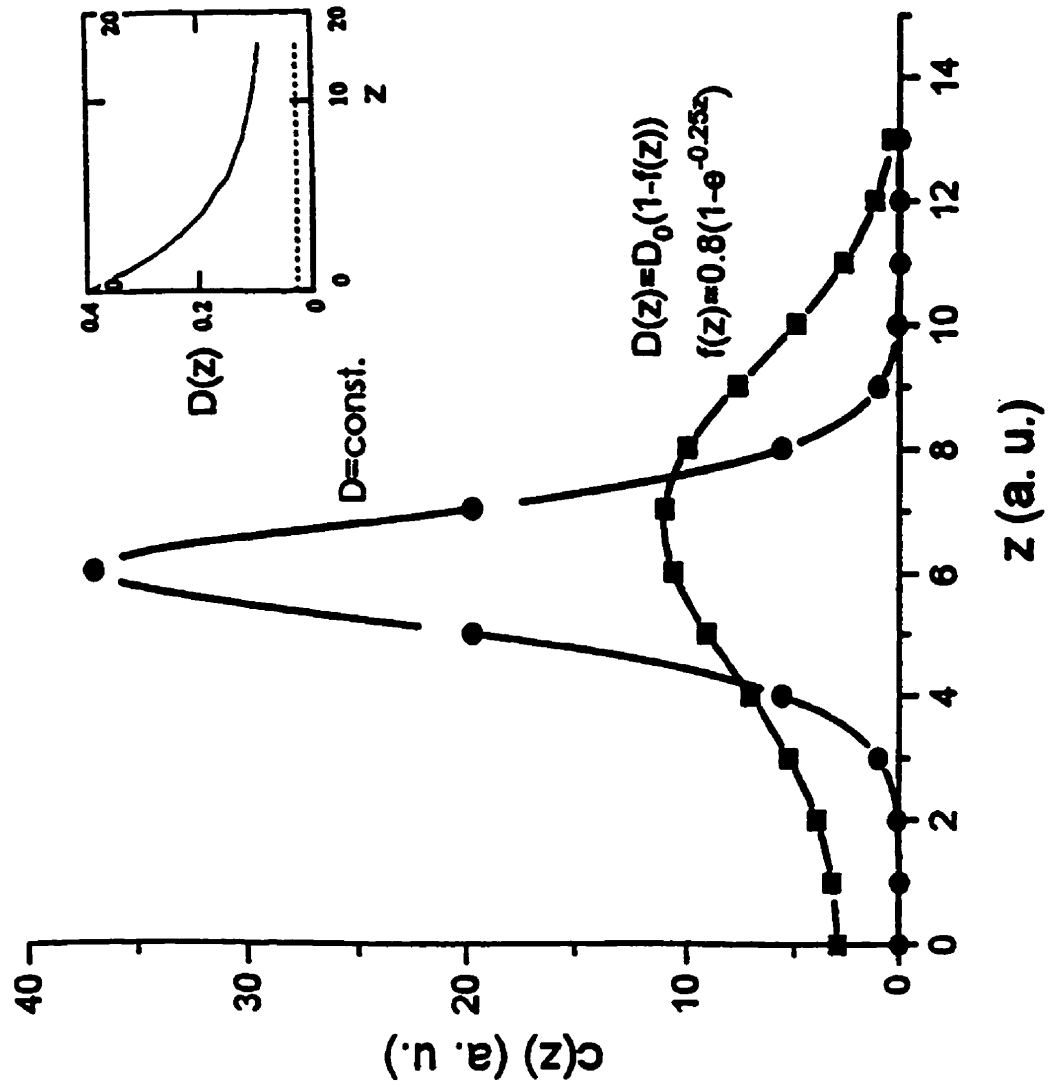


Figure 5

4.3.2 Morphologie des couches minces de Cu déposées par laser MOCVD

Le dépôt par laser MOCVD utilise la radiation UV pour contrôler sélectivement les réactions chimiques à la surface du Téflon AF1600. Les tentatives d'augmenter le nombre d'impulsions laser, afin de réaliser des couches plus épaisses, ont conduit à l'observation d'une structure tout a fait particulière. Une croissance non-uniforme qui résulte finalement en une formation de terrasses ayant toutes la même hauteur a été observée et expliquée pour la première fois par notre groupe. La cause de cette croissance en terrasses est l'interaction des ondes stationnaires, formées par la réflexion sur la surface de Si et la surface du Téflon AF1600 qui a une épaisseur non-uniforme. Un programme MATLAB, utilisant un modèle physique simple, a simulé la formation des terrasses pour quelques valeurs déterminées du taux de dépôt. Le modèle est basé sur l'hypothèse qu'à chaque point de la surface du Téflon, l'épaisseur de la couche est donnée par une formule de récurrence, $h_i=h_{i-1}+CI(h_{i-1})$, où i=le nombre d'impulsions laser, I= l'intensité effective à la surface du Téflon ou de la couche (pour I>1) et C est un paramètre expérimental qui détermine le taux de dépôt. Ce modèle considère comme négligeable l'absorption de la radiation UV dans Téflon AF1600 et la variation de phase à l'interface Téflon/Si (cette dernière introduit un "décalage" des maxima et minima seulement, sans affecter leur formation). Pour calculer l'intensité effective, il faut tenir compte de la perte de radiation à l'interface cuivre/Téflon dans la direction avant (forward, T_f) et en arrière (backward, T_b) et de l'interférence entre la radiation émergente et réfléchit, qui produit une modulation $\propto \sin^2(Knh_{i-1})$, où $K=2\pi/\lambda_0$ (λ_0=248 nm), n = l'index de réfraction du matériau déposé. Si l'intensité initiale de la radiation laser est I_0, on arrive finalement à:

$$h_i=h_{i-1} + CI_0[1-T_fT_b +T_fT_b\sin^2(Knh_{i-1})]$$

équation qui a été utilisée pour simuler la formation des terrasses.

La croissance non-uniforme et la génération des terrasses a été présenté au *"Materials Research Society, 1995 Fall Meeting, Boston"* et publié dans le Proceedings MRS, vol. **397**, pp. 643-648 (1996). L'article *"Terraced Copper Growth Deposited onto Teflon AF1600 by the Excimer Laser Irradiation of Cu(hfac)TMVS"* est présenté intégralement à la fin de cette section.

Terraced Copper Growth onto Teflon AF1600 by Excimer Laser Irradiation of Cu(hfac)(TMVS)

D. Popovici, K. Piyakis, E. Sacher et M. Meunier, Proc. MRS, 1996, Boston, **397**, pp. 643-648.

TERRACED COPPER GROWTH DEPOSITED ONTO TEFLON AF1600 BY THE EXCIMER LASER IRRADIATION OF Cu(hfac)TMVS

D. POPOVICI, K. PIYAKIS, E. SACHER and M. MEUNIER

Groupe de recherche en physique et
technologie des couches minces (GCM) and
Département de génie physique,
École Polytechnique,
C. P. 6079, Succursale Centre-ville,
Montréal, Québec, H3C3A7.

ABSTRACT

The laser chemical vapour deposition (LCVD) of the organometallic precursor Cu(hfac)TMVS (hexafluoroacetylacetonate)(trimethylvinylsilane) is used to grow copper films on a Teflon AF1600 substrate. Exposure to excimer laser radiation at 248 nm results in a terraced copper growth. A simple model, based on interferance effects in the Teflon and copper layers, is presented to account for this structure.

INTRODUCTION

We are studing the feasibility of constructing Cu/ fluoropolymer multilayer devices [1], in an effort to reduce both metal R and insulator C, a necessary condition in VLSI and GSI microelectronic applications [2-4]. Copper films could be deposited by various methods but the use of VUV radiation from the excimer laser to induce metallisation has the distinct advantage of being suitable for photolithographic patterning. This is due to the proportionality between the diffraction-limited resolution and the wavelength of the light used in the patterning process [7]; thus, smaller features can be more easily reproduced by projection or direct writing employing shorter wavelength radiation. Copper films have been successfully deposited by us from organometallic precursors onto TiN substrates by excimer laser chemical vapour deposition (LCVD) [5] and resistivities as low as 3.9 $\mu\Omega$cm have been obtained after one hour anneal at 400^0C. Here, we consider the LCVD of copper from the Cu(I) precursor Cu(hfac)TMVS (Copper(I)(hexafluoroacetylacetonate) (trimethylvinylsilane)) on Teflon AF1600 substrates.

In this paper, we present results on the constant terraced Cu structure deposited by LCVD on Teflon AF1600. Periodic structures (ripples) related to the photophysics of illumination and the growing film have been observed for a variety of organometallic precursors used for the metallisation of Si and SiO_2 substrates. Interference between the surface scattered wave and the incident beam produces a standing electromagnetic field *at the surface*; thus, the light intensity is modulated, leading to a variation in film thickness, forming ripples [8]. Their orientation is quite sensitive to the direction of the light polarisation and does not depend on the initial thickness of the substrate. The structure to be considered in this paper is fundamentally different; it is not related to the radiation polarisation and follows the initial configuration of the substrate thickness, forming terraces rather than sinusoidal ripples. A physical explanation and a simplified model are proposed to account for this type of growth.

EXPERIMENTAL

Teflon AF 1600, purchased from DuPont as a solution containing 6% solids, was diluted 50% in Sigma Fluorinert FC-77 and spun onto a cleaned Si wafer at 4000 rpm, giving a layer thickness of about 1 μm. The samples were then dried for 5 min at 25°C to remove most of the solvent and baked for 10 min at 110°C. Finally, to completely remove the solvent, they were heated for another 5 min at 165°C (above the glass transition of Teflon AF 1600, T_g= 160^{0}C) as recommended by the manufacturer [9].

The experimental LCVD set-up is presented in Fig.1. It permits irradiation under controlled condition, and sample transfer without exposure to the ambient atmosphere. Each sample was fixed onto a copper support and then placed into the reaction cell via a transfer module. A vacuum of about 10^{-7} torr was maintained for several hours to assure the physical desorption of impurities from the Teflon surface. Twenty-five ml of CupraSelect (Cu (hfac) (TMVS)), purchased from Schumacher, was warmed in a bubbler at 45^{0}C; at this temperature the pressure of the vapour phase in equilibrium with the liquid is 0.5 torr. To prevent cold wall condensation, the whole system was maintained at approximately 55^{0}C.

A LUMONICS TE-861S excimer laser, tuned to 248 nm (KrF gas mixture), was used to irradiate the sample surface. From the technical specifications, the initial beam dimensions are about 6×20 mm, with a divergence of 1.2×6 mrad. Each pulse has a maximum energy of 200 mJ and lasts approximately 10 ns. The laser was directed at the substrate for 15 minutes at a repetition rate of 30 Hz; no homogeniser or attenuator was used. A lens of optical quality quartz was employed to obtain the needed uniformity and intensity of the radiation beam. The incident irradiance was monitored, using a GENTEC ED-200 peak reading joulemeter; an average value for each thousand pulses was recorded and used to monitor the long-term stability of the laser.

RESULTS

Teflon AF 1600 was irradiated at 248 nm in the presence of an atmosphere of Cu(hfac) TMVS at fluences ranging from 3 mJ/cm^2 to 4 mJ/cm^2, for 27000 pulses. The total pressure was maintained at 10 torr and a flow of 20 sccm of Ar was directed onto the interior side of the cell window to reduce copper deposition along the optical path.

Using an optical microscope, step-like structures (consisting of different coloured regions) are observed on deposition, as seen in Fig.2. It is clear that the transition between two adjacent regions is quite abrupt.

Atomic force microscopy was then carried out with a TopoMetrix TMX-2010 Discoverer, to obtain the detailed profile of the layer structure. The AFM image, presented in Fig.3, reveals this to be due to a terraced structure with a constant step height of 98 nm. In order to demonstrate that these structures are not related to an ablation process, Teflon AF 1600 samples were exposed to excimer laser radiation at a fluence of 3 mJ/cm^2 for 27000 pulses without any precursor present. Moreover, when a Teflon AF 1600 sample was exposed to a pressure of 10 torr of Cu(hfac)TMVS, 70 sccm H_2 for 20 min and replaced by a 10 torr of ambient air before excimer laser irradiation, no terrace-like structure was observed. This indicates that this terraced structure is due to the laser-excited deposition of copper onto the surface.

A MODEL FOR THE FORMATION OF THE COPPER TERRACE

Since the lack of crystallites and light absorbing functional groups in amorphous Teflons dramatically improves their optical transmission across a broad wavelength range from near infrared to ultraviolet [6], the excimer laser radiation itself does not modify the Teflon surface. Therefore, one can conclude that the presence of the terraced structure is linked to the Cu growth process. Because the relation between the step height (~98 nm) and the radiation

wavelength into the copper layer (half of the wavelength radiation into a specified medium with a given refractive index), we believe that this particular structure is due to the formation of standing waves in the Teflon and copper layer, and its interaction with the film growth. A simplified model is proposed to explain this interaction: The pulsed monochromatic laser beam falls perpendicularly onto a transparent layer of Teflon AF. The Teflon thickness is not uniform but rather has small undulations giving slight slopes over small regions. This dielectric layer is deposited onto a reflective substrate, causing the incident radiation to be reflected and to generate standing waves.

Any absorption in the Teflon layer or phase shift on reflection at the substrate do not *qualitatively* change this model because it is independent of the copper film deposition. Considering only one horizontal dimension (Ox), the Teflon thickness is $h_0=h_0(x)$ and the intensity distribution for the first pulse becomes:

$$I(x)=I_0 \sin^2 (K\, n_t\, h_0) \qquad (1)$$

where I_0= the incident intensity,

$K=2\pi/\lambda_0$, λ_0 being the wavelength radiation in vacuum, 248 nm,

n_t=the index of refraction of the dielectric layer, Teflon AF 1600.

The nonuniform irradiation of the Teflon surface causes a mirrored nonuniform photodeposition of copper from the organometallic vapours. Assuming that the rate of photodeposition is proportional to the local radiation intensity, the total Cu thickness after the first pulse is:

$$h_1=h_0+C\, I(x) \qquad (2)$$

where C is the growth rate.

For subsequent pulses, we must consider the complex index of refraction of the copper film. Transmission coefficients are used to account for the reflection and absorption of the radiation crossing this metallic layer. The incident radiation is attenuated twice by the copper layer. For

the forward and backward crossing, we have different transmission coefficients, T_f and T_b, respectively. Both T_f and T_b have been previously calculated [9]:

$$T_{fi}=\frac{n_t\,\tau_{0c}^{2}\,\tau_{ct}^{2}}{n_0[\exp(2\,n_c\,k_c\,\delta_i)+r_{0c}^{2}\,r_{ct}^{2}\exp(-2\,n_c\,k_c\,\delta_i)+2\,r_{0c}^{2}\,r_{ct}^{2}\cos(\phi_{0c}+\phi_{ct}+2\,n_c\,\delta_i)]} \qquad (3)$$

$$T_{bi}=\frac{n_0\,\tau_{tc}^{2}\,\tau_{c0}^{2}}{n_t[\exp(2\,n_c\,k_c\,\delta_i)+r_{tc}^{2}\,r_{c0}^{2}\exp(-2\,n_c\,k_c\,\delta_i)+2\,r_{tc}^{2}\,r_{c0}^{2}\cos(\phi_{tc}+\phi_{c0}+2\,n_c\,\delta_i)]} \qquad (4)$$

where: $r_{0c}=r_{c0}=\{[(n_0-n_c)^2+(n_ck_c)^2]/[(n_0+n_c)^2+(n_ck_c)^2]\}^{12}$

$r_{ct}=r_{tc}=\{[(n_t-n_c)^2+(n_ck_c)^2]/[(n_t+n_c)^2+(n_ck_c)^2]\}^{12}$

$\tau_{0c}=\{(2n_0)^2/[(n_0+n_c)^2+(n_ck_c)^2]\}^{12}$; $\tau_{ct}=\{4[n_c^2+(n_ck_c)^2]/[(n_t+n_c)^2+(n_ck_c)^2]\}^{12}$

$\tau_{tc}=\{(2n_t)^2/[(n_t+n_c)^2+(n_ck_c)^2]\}^{12}$; $\tau_{c0}=\{4[n_c^2+(n_ck_c)^2]/[(n_0+n_c)^2+(n_ck_c)^2]\}^{12}$

$\phi_{0c}=\phi_{c0}=\arctan\{2n_0n_ck_c/[n_c^2+(n_ck_c)^2-n_0^2]\}$; $\phi_{ct}=\phi_{tc}=\arctan\{2n_tn_ck_c/[n_c^2+(n_ck_c)^2-n_t^2]\}$

and n_0= index of refraction of the vacuum, $n_c(1+ik_c)$= complex index of refraction of the copper layer, T_f and T_b depend on the thickness of the growing layer because $\delta_i=K\,(h_i-h_0)$. Thus, the final equation for the film thickness is:

$$h_i = h_{i-1}+C\,I_0\,[1-T_fT_b+T_f\,T_b\sin^2(K\,n_c\,h_{i-1})] \qquad (5)$$

This equation was used to model the deposition of the copper film onto a Teflon layer whose initial shape was assumed to be a uniform ramp taken as h_0=0.035x, representative of the

aforementioned thickness modulations. Optical constants for pure copper were used only as first approximations. In reality, the microscopic structure and the chemical composition may differ from homogeneously pure copper (the optical constants for our material are presently unknown). The growth rate C was arbitrarily set to 10^{-2} μm/pulse in order to match the experimental data. Incidently, this values matches our previous results for copper deposition on a TiN substrate. Fig.4 shows the results of our calculations, where it is seen that after only twenty pulses, a constant step height copper film of approximately 85 nm has been established, in agreement with experimental results.

CONCLUSIONS

Copper film was deposited onto an optically transparent Teflon AF 1600 layer by LCVD, using Cu(hfac)TMVS as an organometallic precursor; the Teflon layer was spun onto a polished Si wafer acting as a mirror. Standing waves were generated on laser beam irradiation. The observed terraced structure has been shown to be due to the deposition process. A model, using standing wave formation, simulates this constant height step formation, predicting a structure similar to that experimentally obtained.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Natural Sciences and Engineering of Research Council of Canada for financial assistance. They also thank S. Poulin from École Polytechnique for the AFM measurements.

REFERENCES

1. E. Sacher, Prog. Surf. Sci., **47**, 273 (1994).
2. S. Shingubara, Y. Nakasaky, H. Kaneko, Appl. Phys. Lett., **58** 42 (1991).
3. G. Girolami, P.M. Jeffries, H.L. Dubois, J. Am. Chem. Soc., **115**, 1055 (1993).
4. S.P. Murarka, R.J. Gutman, Thin Solid Films, **236**, 257 (1993).
5. R.Izquierdo, J. Bertomeu, M. Suys, E. Sacher, M.Meunier, Appl Surf Sci, **86**,509 (1995).
6. DuPont Specialty Polymers, technical information bulletins H-16577-1 and H- 52454.
7. D. J. Ehrlich and J. Y. Tsao, "Laser Microfabrication", Academic Press Inc., (1989), p. 59.
8. S. R. Brueck and D. J. Ehrlich, Phys. Rev. Lett., **48**, 1678, (1982).
9. M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", NY, Pergamon Press, (1959), p. 627.

CAPTIONS

Figure 1: Experimental set-up.

Figure 2: 200X optical microscope image of copper deposition onto Teflon AF1600.

Figure 3: AFM image of a 40.37×40.37 μm area of Cu film showing details of the step formation.

Figure 4: Results of the standing wave model explaining step formation.

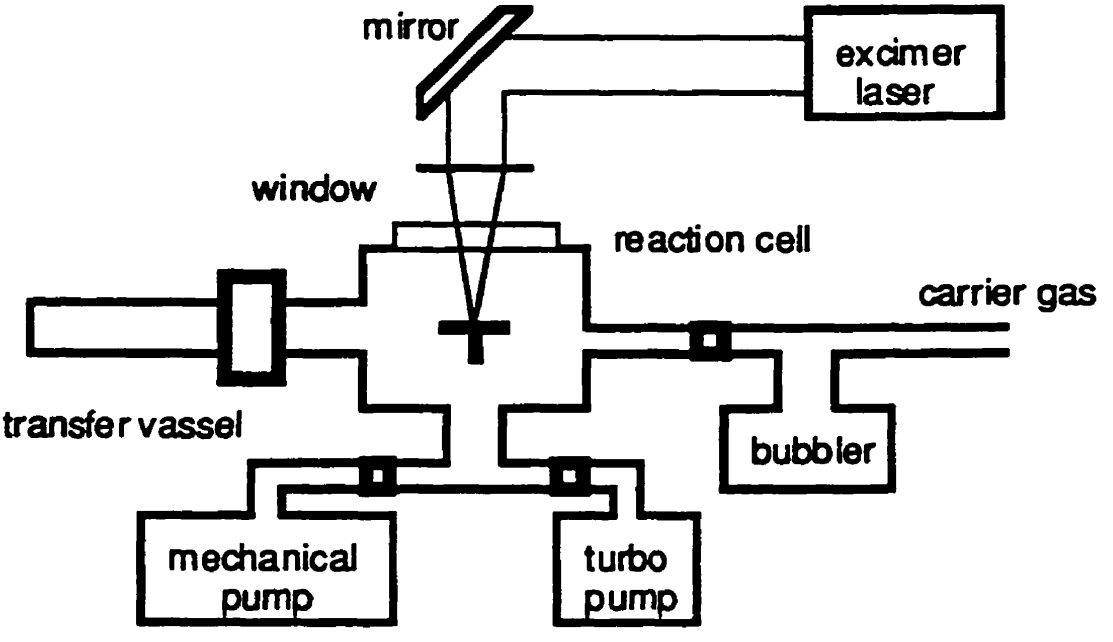

mirror
excimer laser
window
reaction cell
carrier gas
transfer vassel
bubbler
mechanical pump
turbo pump

Figure 1

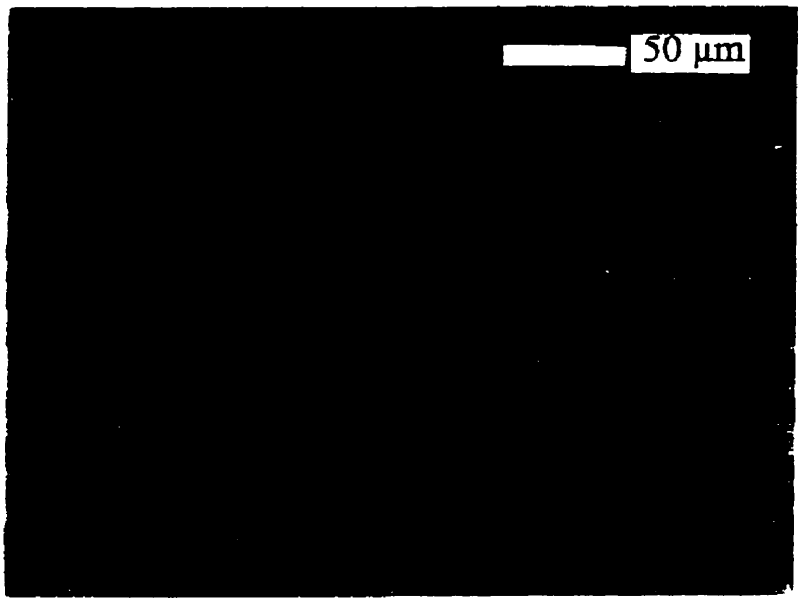


Figure 2

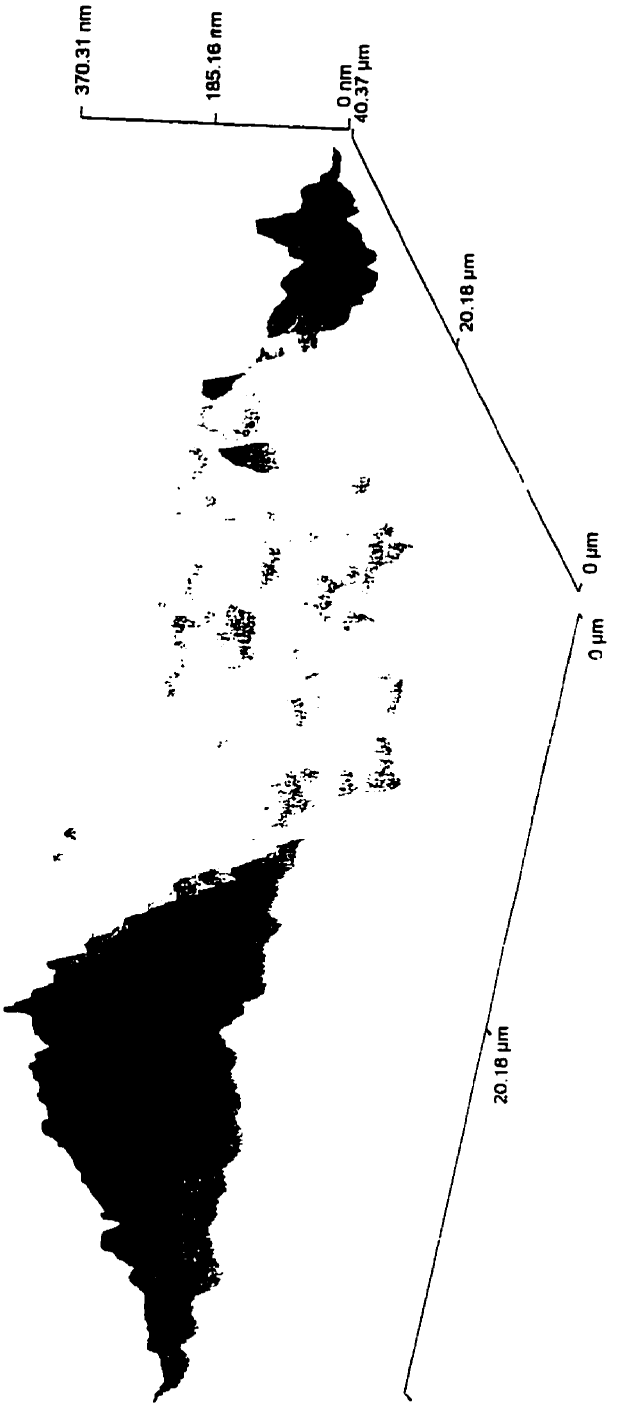


Figure 3

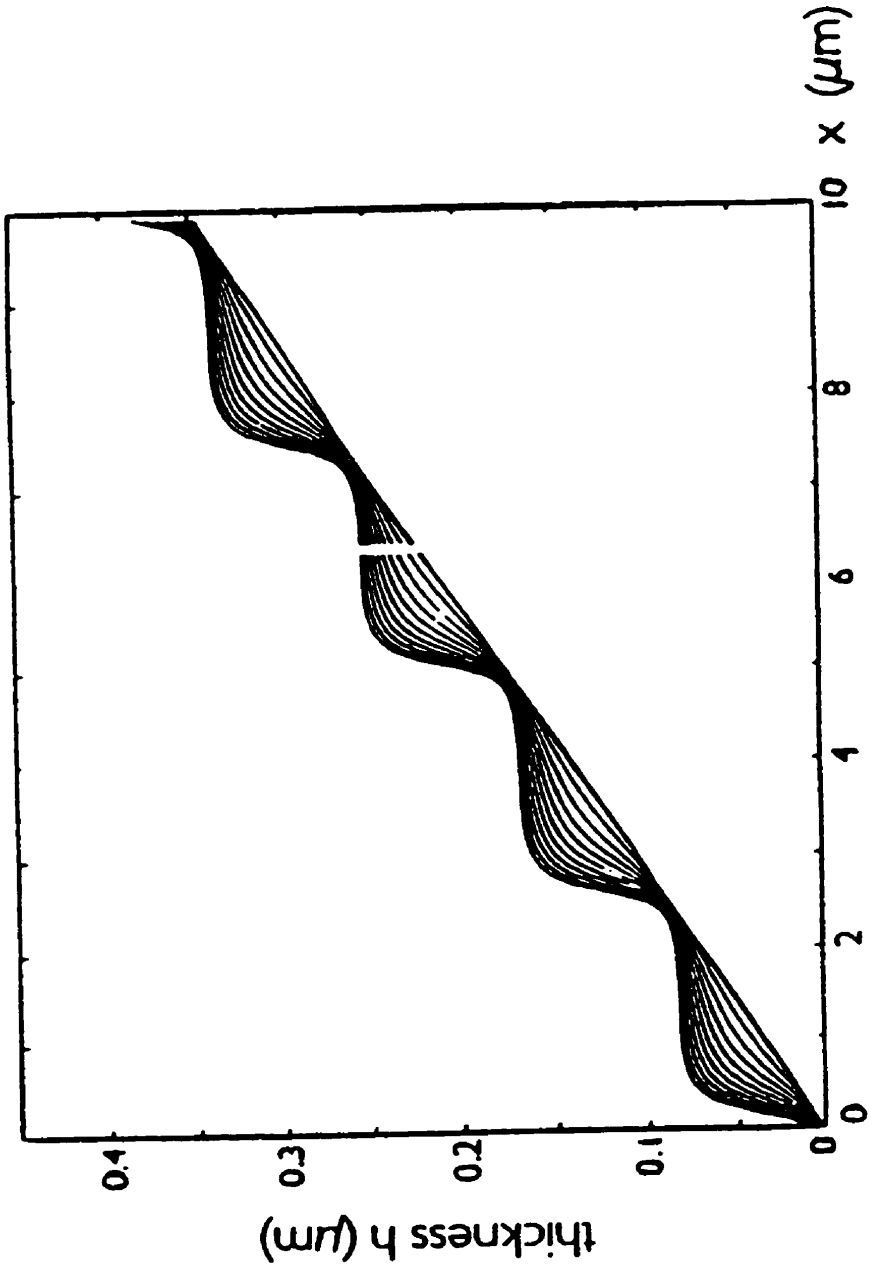


Figure 4

CONCLUSIONS

Cette thèse porte sur un sujet très important pour l'avenir de l'industrie micro-électronique. Les matériaux utilisés présentement dans les dispositifs multicouches commencent à montrer leurs limites de transmission des signaux digitaux entre semiconducteurs. Il devient de plus en plus claire que l'industrie a besoin de nouveaux matériaux pour les lignes d'interconnexions, afin de maintenir ou même augmenter les vitesses de transmission dans les conditions d'une miniaturisation continue prévue pour les prochaines années. Il est, donc, absolument nécessaire que des solutions efficaces (métaux d'une meilleure conductivité, isolants d'une permittivité plus basse, technologie de dépôt adéquate, etc.) soient rapidement trouvées, optimisées et appliquées dans les laboratoires industriels. Plusieurs centres de recherche, autour du monde, ont des programmes visant à améliorer les paramètres des interconnexions multicouches, et ce travail représente une contribution originale qui s'ajoute aux efforts des autres groupes. Une série des fluoropolymères amorphes de type Téflon AF a été conçu par DuPont spécialement pour des applications électroniques: ils peuvent être facilement déposés en couches minces par tournette en conservant les qualités diélectriques des autres Téflons. Par contre, le cuivre n'est pas très bien connu comme matériau en micro-électronique: la compatibilité avec les autres étapes de fabrication, tel que le procédé Damascene, l'utilisation des barrières de diffusion pour prévenir la diffusion et les effets de corrosion. Ces matériaux sont relativement nouveaux et nous sommes les premiers à avoir considéré l'interface Téflon AF1600/Cu (le cuivre est connu en micro-électronique pour ses avantages: bonne conductivité, électromigration, etc.). Notre analyse concerne le Téflon non-traité afin de comprendre quelles sont les interactions de base qui pourraient conduire à une meilleure adhérence. Les méthodes de dépôt employées lors de cette étude sont relativement simples, et peuvent être adapté dans des systèmes de dépôt intégrés *in situ* (ou "cluster tools").

L'évaporation et la pulvérisation présentent des similitudes: les deux sont des méthodes physiques, *les atomes* de cuivre arrivent directement à la surface. Leurs énergies sont suffisamment hautes pour briser les liaisons C-F et C-O. La conséquence directe est la graphitisation/réticulation des chaînes, due à la réaction des radicaux libres formés par la perte de fluor et d'oxygène, et la formation des carbures. Néanmoins, l'énergie moyenne des atomes de cuivre pulvérisés, approximativement 100 fois plus élevée que l'énergie de condensation impliquée dans l'évaporation, entraine une dégradation plus importante dans le cas du dépôt par pulvérisation. Cette importante différence, en ce qui concerne les énergies impliquées, est responsable pour la réaction *complète* des atomes de cuivre pulvérisés (qui forment des fluorures et des carbures) et la présence de cuivre métallique (≈50%) à l'interface déposé par évaporation. La diffusion du cuivre dans le Téflon AF1600 est aussi fortement influencée par les énergies impliqués dans les procédés de dépôt. Les composés de cuivre sont presque uniformément distribués partout dans la profondeur d'analyse XPS (≈60 Å): les atomes de cuivre possédant une haute énergie cinétique et une vitesse dirigée vers la substrat peuvent pénétrer fortement dans la structure molle du Téflon AF1600. Par contre, le cuivre déposé par évaporation reste concentré à la surface; l'analyse de la résolution angulaire XPS a montré un profil initialement enfouie de 10-15 Å.

Le dépôt par laser à partir d'un précurseur organométallique de Cu^{I} présente des caractéristiques tout à fait différentes. Ainsi, on peut distinguer au moins trois étapes différentes:

1) la réaction dans l'obscurité accompagnée par la formation des espèces de Cu^{II};

2) le dépôt intermédiaire contenant des contaminants de C, F et O de l'anneau hfac. Celui-ci est basé sur une réaction photochimique de *disproportionation* qui est catalysée par une surface à haute densité électronique. Le manque de sites électriques à la surface du Téflon AF1600 non-traité ralentit partiellement cette réaction et détermine la présence des impuretés. Le dépôt intermédiaire présente également une structure morphologique

originale. La cohérence de la radiation émise par le laser excimère (λ=248 nm) induit la formation des ondes stationnaires qui finalement déterminent la croissance en terrasses d'épaisseur $\lambda/2$ du film déposé. Cette structure, découverte et expliquée pour la première fois dans notre laboratoire, représente un désavantage important du dépôt par laser et les futures applications devraient en tenir compte.

3) Si on continue le dépôt, une couche de cuivre métallique commence à se former et couvrir la structure des terrasses. Même si nous n'avons pas étudié en detail cette troisième phase, elle est bien visible sur la figure 5.1. On peut ainsi observer deux terrasses, vert et bleu, et la présence de la couleur caractéristique du cuivre.

Figure 5.1 Photographie du dépôt induit par laser excimère caracteristique pour la phase 3 de croissance.

Le tableau 5.1 présente une synthèse des différentes méthodes de dépôt de cuivre sur Téflon AF1600.

Une première conclusion importante qui peut être considérée à la suite de cette synthèse est que, parmi les méthodes de métallisation étudiées, le dépôt par évaporation constitue le meilleur candidat pour un procédé industriel.

Tableau 5.1 Synthèse comparative des résultats concernant le dépôt du cuivre.

Méthode du dépôt	**évaporation**	**pulvérisation**	**laser MOCVD**
Système	simple	~simple	complexe
Compatibilité avec "cluster tools"	oui	oui	oui lithographie facilement à intégrer
Pureté des couches	grande	_	faible
Réaction d'interface	Cu^0 Cu-C	Cu-F Cu-C	Cu-hfac Cu-C, Cu^0
Adhérence	faible	_	moyenne
Diffusion	faible (plus grande que pour Al/Kapton)	_	_
Structure de la couche	uniforme sur la surface	_	terrasses d'égales épaisseurs

de métallisation. Les systèmes d'évaporation sont simples et compatibles avec la technologie des "cluster tools"; les couches sont relativement pures, et la structure est uniforme partout sur la surface. Cependant, la diffusion à une température d'environ 160^0C est supérieure à celle de l'Al sur Kapton, d'où la nécessité d'utiliser des barrières de diffusions.

La deuxième conclusion est que l'adhérence du cuivre déposé sur le Téflon AF1600 *non-traité préalablement* est faible et ne correspond pas aux besoins d'un procédé

technologique viable. La densité des liaisons Cu-C, détectées à l'interface, est insuffisante pour générer une forte adhérence. Cette explication est soutenue par l'amélioration de l'adhérence dans le cas du CVD induit par laser, où il y a une augmentation de la concentration des liaisons Cu-C à l'interface. La conséquence directe de cette conclusion est la nécessité de traiter le Téflon avant le dépôt. Une étude concernant les modifications de surface par différents traitements a débuté récemment et les résultats préliminaires sont présenté dans l'ANNEXE II. Nous avons exposé le Téflon AF1600 à la radiation laser de 248nm en présence de H_2S et NH_3 à la pression atmosphérique, afin de "greffer" les atomes de S ou N dans la structure du polymère. Nous avons montré que le soufre est adsorbé physiquement à la surface (formant une structure S_8, appelée "fleurs de soufre") tandis que l'azote réagit chimiquement avec le Téflon. Des études supplémentaires sont nécessaires afin d'élucider la nature de ces réactions.

La formation des liaisons fortes Cu-C pour toutes les méthodes de dépôt considérées signifie que l'adhérence à l'interface Cu/Téflon peut être améliorée par un autre traitement de la surface du Téflon avant le dépôt. La création des liaisons pendantes par un enlèvement forcé du fluor (radiation X ou excimère intense, excitation par plasma dans un atmosphère de H^- ou B provoque un élimination efficace de F) peut augmenter la concentration des liaison Cu-C à la surface et accroître l'adhérence. Une augmentation d'environ 25% en adhérence ("microscratch-test" présenté dans l'ANNEXE II) a été obtenue après un traitement par radiation X (240 W/1 heure) De plus, le même traitement conduira à une densité des électrons plus élevée à la surface ce qui améliora la pureté des couches déposées par laser. Ce sont les directions de recherche qui peuvent être considérées à la suite de cette étude de l'interface Cu/Teflon AF1600.

RÉFÉRENCES

[1] S R C Topical Research Conference, "Copper Interconnect Technology - Need and Readiness", Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, July, 1996.

[2] Semiconductor International, 54 (1994), editor Pete Singer.

[3] E. SACHER, Prog. Surf. Sci., **47**, 237 (1994).

[4] E. SACHER, *Metallization of Polymers*, edited by E. Sacher, I. I. Pireaux and S. P. Kowalczyk, American Chemical Society, Washington, DC, 1990, p. 5.

[5] P. S. MURARKA and M. L. PEKERAR, "*Electronic Materials, Science and Technology*", edited by H. B. Ivanovich, Academic Press, NY, 1989, p. 169.

[6] G. BRAECKLMANN, D. MANGER, A. BURKE, G. G. PETERSON, A. KALOYEROS, J. Vac. Sci. Technol., **B14**, 1828 (1996).

[7] A. KALOYEROS, B. ZENG, I. LOU, I. LAU, J. W. HELLGETH, Thin Solid Films, **262**, 20 (1995).

[8] V. M. DONNELLY and M. E. GROSS, J. Vac. Sci. Technol., **A11**, 66 (1993).

[9] C. K. HU, B. LUTHER, F. B. KAUFMAN, J. HUMMEL, C. UZOV, D. J. PEARSON, Thin Solid Films, **262**, 84 (1995).

[10] A. K. STAMPER, V. MCGAHAY and P. HUMMEL, E C S Meeting Abstracts, 4-6 May 291 (1997), Montreal.

[11] M. BOHR, S R C Topical Research Conference, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N Y, 1996.

[12] R. J. GUTMANN, T. P. CHOW, A. E. KALYEROS, W. A. LANFORD, S. P. MURARKA, Thin Solid Films, **262**, 177 (1995).

[13] E. OGAWA, P. H. WANG, H. C. LIOU, R. WILLECKE, P. ABRAMOWITZ, P. S. HO, S R C Topical Research Conference, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N Y, 1996.

[14] J. P. HUMMEL, presentation made at S R C Topical Research Conference, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N Y, 1996.

[15] R. D. MILLER, K. R. CARTER, E. ELCE, V. FLORES, C. J. HAWKER, J. L. HEDRICK, R. RICHTER, T. RUSSELL, M. SANCHEZ, D. Y. YOON and W. VOLKSEN, E C S Meeting Abstracts, 4-6 May, 307 (1997), Montreal.

[16] P. K. VASUDEV, ECS Meeting Abstracts, 4-6 May, Montreal, 290(1997).

[17] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, edited by R. C. Weast, 1973, p. D-142.

[18] C. RYU, A. L. LOKE, T. NOGAMI and S. WONG, presentation made at S R C Topical Research Conference, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N Y, 1996.

[19] S. P. MURARKA, R. J. GUTMANN, A. E. KALOYEROS and A. LANFORD, Thin Solid Films, **236**, 257 (1993).

[20] R. J. GUTMANN, T. P. CHOW, A. E. KALYEROS, W. A. LANFORD, S. P. MURARKA, Thin Solid Films, **262**, 182 (1995).

[21] S. P. MURARKA, R. J. GUTMANN, A. E. KALOYEROS, W. A. LANDFORD, Thin Solid Films, **236**, 257 (1993).

[22] S. P. MURARKA, "*Metallization-Theory and Practice for VLSI and ULSI*", Butterworth-Heinemann, Boston, 1993, p. 187.

[23] DuPont Specialty Polymers Technological Information Bulletins, H-16577-1 and H-52454.

[24] A. G. MASSEY, "*The Typical Elements*", Harmondsworth, Middlesex, 1972, p. 30.

[25] W. E. BEADLE, J. C. C. TSAI and R. D. PLUMMER, eds., "*Quick Manual for Silicon Intergrated Circuit Technology*", John Wiley, New York, 1985.

[26] A. G. MILNES, "*Deep Impurities in Semiconducors*", John Wiley, New York, 1973, p. 14.

[27] S. P. MURARKA, "*Metallization:Theory and Practice for VLSI and ULSI*", Butterworth-Heinemann, Boston, 1993, p. 187.

[28] J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, M. K. SHI, L. MARTINU and M. R. WERTHEIMER, Proc. 11th Colloquium on Plasma Processes, CIP'95, Antibes, France, June 1995, Societé Française du Vide, Paris.

[29] M. K. SHI, B. LAMONTAGNE, A. SELMANI, L. MARTINU and E. SACHER, J. Vac. Sci. Technol., **A12**, 29 (1994).

[30] R. IZQUIERDO, J. BERTOMEU, M. SUYS, E. SACHER and M. MEUNIER, Appl. Surf. Sci., **86**, 509 (1995).

[31] J. BERTOMEU BALAGUERO, R. IZQUIERDO, M. SUYS, P. DESJARDINS, E. SACHER and M. MEUNIER, *Excimer Laser-Assisted Chemical Vapor Deposition of Copper Thin Films*, to be submitted.

[32] M. SUYS, Mémoire de Maîtrise, École Polytechnique, 1993.

[33] J. A. T. NORMAN, B. A. MURATORE, P. N. DYER, D. A. ROBERTS and A. K. HOCHBERG, J. Phys., (Paris)IV, **C2**, 227 (1991).

[34] Schumacher Corp., "CupraSelect Characteristics", 1969.

[35] L. H. DUBOIS and B. R. ZEGARSKI, J. Electrochem. Soc. **139**, 3295 (1992).

[36] J. P. FACKLER, F. A. COTTON and D. W. BARNUM, Inorg. Chem., **2**, 97 (1963).

[37] H. YOKOI, Inorg. Chem., **17**, 538 (1978).

[38] R. L. LINTVEDT in "*Concepts of Inorganic Photochemistry*", edited by A. W. Adamson and P. D. Fleischauer, p. 324, Wiley, New York, 1975.

[39] J. E. RANDLES, J. Chem. Soc., 802 (1941).

[40] R. L. VAN HEMERT, L. B. SPENDLOVE, R. E. SIEVERS, J. Electrochem. Soc. **112**, 1123 (1965).

[41] J. A. T. NORMAN, B. A. MURATORE, P. N. DYER, D. A. ROBERTS and A. K. HOCHEBERG, J. Phys. (Paris) IV C2, 227(1991).

[42] V. M. DONNELLY and M. E. GROSS, J. Vac. Sci. Technol., **A11**, 66 (1993).

[43] C. M. CHIANG and L. H. DUBOIS, Chemical Perspectives of Microelectronic Materials, Proc. M R S Symp., **282**, 341 (1993).

[44] J. A. T. NORMAN, D. A. ROBERTS and A. K. GOCHBERG, Proc. M R S Symp., **282**, 347 (1993).

[45] Y. S. LIU, C. P. YAKYMYSHYN, H. R. PHILIPP, H. S. COLE and L. M. LEVINSON, J. Vac. Sci. Technol. **B3**, 1441 (1985).

[46] H. S. COLE, Y. S. LIU, J. W. ROSE and R. GUIDA, Appl. Phys. Lett., **53**, 2111 1988).

[47] J. A. T. NORMAN, D. A. ROBERTS, A. K. HOCHBERG, P. SMITH, G. A. PETERSON, J. E. PARMETER, C. A. APBLETT and T. R. OMSTEAD, Thin Solid Films, **262**, 46(1995).

[48] G. BRAECKELMANN, D. MANGER, A. BRUCE, G. PETERSON, A. E. KALOYEROS, C. REIDSEMA, T. R. OMSTEAD, J. F. LOAN and J. J. SULLIVAN, J. Vac. Sci. Technol., **B14**, 1828 (1996).

[49] S. L. COHEN, M. LIEHR and S. KASI, Appl. Phys. Lett., **60**, 50 (1992).

[50] H. J. ZEIGER and D. J. EHRLICH in "*Laser Microfabrication: Thin Film Processes and Lithography*", edited by D. J. Ehrlich and J. Y. Tsao, 1989, Academic Press, Boston, p. 321.

[51] F. MAC RITCHIE, "*Chemistry at Interfaces*", Academic Press, New York, 1990, p.34.

[52] G. WEDLER, "*Chemisorption. An Experimental Approach*", Butterworths, London, 1976, p. 15.

[53] V. PONEC, Z. KONOR, S. CERNY, "*Absorption on Solids*", C R C Press, ed. D. Smith and N. G. Adams, Cleveland, 1974, p. 251.

[54] C. H. J. WELLS, "*Introduction to Molecular Photochemistry*", Chapman and Hall, London, 1972, p. 35.

[55] F. A. HOULE, T. H. BAUM and C. R. MOYLAN in "*Laser Chemical Processing for Microelectronics*", edited by K. G. Ibbs, R. M. Osgood, 1989, Camridge Univ. Press, Cambridge (UK), p. 29.

[56] H. B. GRAY and C. J. BALLHAUSEN, J. Am. Chem. Soc., **85**, 260 (1963).

[57] R. F. HECK, "*Organotransition Metal Chemistry: a Mechanistic Aproach*", Academic Press, New York, 1974, p. 10.

[58] E. O. FICHER and H. WERNER, "*Metal π- Complexes*", Elsevier, Amsterdam, 1966, p. 6.

[59] S. L. COHEN, M. LIEHR and S. KASI, Appl. Phys. Lett., **60**, 50 (1992).

[60] S. P. MURARKA, "*Metallization:theory and Practice for VLSI and ULSI*", Butterworth-Heinemann, Boston, 1993, p. 71.

[61] P. A. GOLLIER and P. BERTRAND, J. Adhesion, **58**, 173 (1996).

[62] R. M. TROMP, F. LEGOUES and P. S. HO, J. Vac. Sci. Technol., **A3**, 782 (1985).

[63] J. H. DAS and J. E. MORISS, IEEE Trans. Comp. Pack. Manuf. Technol., part B, **17**, 620 (1994).

[64] N. MARIN and Y. SERRUYS, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **B105**, 175 (1995).

[65] F. S. OHUCHI and S. C. FREILICH, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 1004(1988).

[66] K. SHANKER and J. R. MACDONALD, J. Vac. Sci. Technol., **A5**, 2894 (1987).

[67] F. FAUPEL, Phys. Stat. Sol., **134**, 9(1992).

[68] S. P. MURARKA, R. J. GUTMANN, A. E. KALOYEROS and W. A. LANFORD, Thin Solid Films, **236**, 259(1993).

[69] N. F. MOTT, H. JONES, "*The Theory of the Properties of Metals and Alloys*", Dover, New York, 1936.

[70] J. B. WEBB, D. NORTHCOTT and I. EMESH, Thin Solid Films, **270**, 483(1995).

[71] S. L. COHEN, M. LIEHR, S. KASI, Appl. Phys. Lett., **60**, 50 (1993).

[72] M. WIDMER and H. VAN DEN BERG, J. Appl. Phys., **77**, 5464 (1995).

[73] R. C. MOYLAN, T. H. BAUM and C. R. JONES, Appl. Phys., **A40**, 1 (1986).

[74] J. R. WALDROP and R. W. GRANT, J. Vac. Sci. Technol., **A1**, 1553 (1983).

[75] J. R. WALDROP and R. W. GRANT, J. Vac. Sci. Technol., **21**, 607 (1982).

[76] M. BORN and E. WOLF, *Principles of Optics*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, 1980, p. 279.

[77] J. H. THOMAS and B. L. BENTZ, "*Failure Analysis: Electronic Failure Analysis Methods*", p. 107.

[78] K. SIEGBAHN et al., "*ESCA Applied to Solids*", Almqvist and Wiksells, Uppsala, Sweden, (1967), p. 6.

[79] K. SIEGBAHN, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **5**, 3(1974).

[80] D. BRIGGS and M. P. SEAH, "*Practical Surface Analysis by Auger And X-ray Photoelectron Spectroscopy*", John Wiley & Sons, Toronto, 1983, p. 112.

[81] C. B. DUKE, in "*Surface Science. The First Thirty Years*", edited by North-Holland, New York, 1994, p. 41.

[82] J. F. MOULDER, W. F. STICKLE, P. E. SOBOL, K. D. BOMBEN, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by J. Chastain, PerkinElmer Corporation, 1992, p. 35.

[83] L. A. HILLER and R. H. HERBER, *Principles of Chemistry*, McGraw-Hill, Toronto, 1960, p. 660.

[84] A. J. GORDON and R. A. FORD, *The Chemist's Companion*, Wiley, NY, 1972, p. 145

[85] E. SACHER, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **33**, 369(1986).

[86] E. SACHER, Phys. Rev., **B34**, 5130 (1986).

[87] A. B. CHRISTIE in "*Methods of Surface Analysis*", edited by J. M. Walls, 1989, New York, p.156.

[88] W. A. FRASER, J. V. FLORIO, W. W. DELGASS and W. D. ROBERTSON, Surf. Sci., **36**, 61 (1973).

[89] J. B. HUDSON, "*Surface Science: an Introduction*", Butterworth-Heinemann, Boston, 1992, p. 18.

[90] P. E. RUSSELL, C. B. MOONEY, J. T. THORNTON, *Scanned Probe Microscopy*, A V S Short Course Program.

[91] Microscopical Society of Canada, Bulletin 20.2, May 1992, **20**, (2), p. 20.

[92] Microscopical Society of Canada, Bulletin 21.2, May 1993, **21**, (2), p. 25.

[93] Microscopical Society of Canada, Bulletin 20.3, August 92, **20**, (3), p. 14.

[94] Microscopical Society of Canada, Bulletin 21.1, February 92, **21**, (1), p. 18.

[95] CH. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, New York, 1984, p. 108.

[96] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, edited by R. C. Weast, 1973, p. F-183.

[97] R. E. HONIG, R C A Review, **18**, 159 (1957).

[98] C. I. MAISSEL and R. GLANG, "*The Handbook of Thin Film Technology*", Mc Graw Hill, NY, 1970, p. 3.23.

[99] L. J. FINA, Appl. Spectrosc. Rev., **29**, 309 (1994).

[100] T. HIRSCHFELD, Appl. Spectrosc., **31**, 289 (1977).

[101] H. G. TOMPKINS, Appl. Spectrosc., **28**, 335 (1974).

[102] P. A. GOLLIER and P. BERTRAND, J. Adhesion, **58**, 173 (1996).

[103] R. M. TROMP, F. LEGOUES, P. S. HO, J. Vac. Sci. Technol., **A3**, 782 (1985).

[104] F. FAUPEL, D. GUPTA, B. D. SILVERMAN and P. S. HO, Appl. Phys. Lett., **55**, 357 (1989).

[105] N. MARIN and Y. SERRUYS, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., **B105**, 175 1995).

[106] F. FAUPEL, in "*Polymer-Solid Interfaces*", edited by J. J. Pireaux, P. Bertrand and J. L. Brédas, IOP Publishing, Bristol, 1972, p. 177.

ANNEXE I

METHODE DE MISE AU POINT AUTOMATIQUE POUR LA PHOTOLITHOGRAPHIE À PROJECTION

La miniaturisation des circuits micro-électroniques constitue un défi considérable pour le développement de la photolithographie et demande des améliorations substantielles pour les systèmes de projection. Des résolutions de 0.2μm et moins sont nécessaire pour les composantes de 1 Gbit DRAM [1]. Les systèmes conventionnels, limités par diffraction, ont été remplacés par des techniques nouvelles telles que: *phase shift lithography, single sideband optical lithography* ou une combinaison des deux [2,3,4].

La haute résolution demande des objectifs optiques avec des grandes ouvertures numériques, ce qui réduit la profondeur de champ et rend la mise au point plus difficile. Par conséquent, une méthode de focalisation plus sensible est nécessaire pour la lithographie à haute résolution. Nous avons donc développé une méthode de focalisation simple et originale qui a permis l'obtention de résolution de 0.3 à 0.4μm pour les premières essais. Les résultats ont été principalement limités par le mésalignement du système optique.

Le principe de la méthode est montré à la figure 1. Une plaquette de silicium (coupée en ligne droite) est illuminée obliquement à l'aide d'un laser He-Ne. Elle constitue un objet lumineux dont l'image est renversé vers le plan objet par un miroir. Si le miroir se trouve exactement dans le plan image, alors l'image de l'objet se superpose parfaitement sur l'objet

qui empêche toute la radiation d'arriver au détecteur, donc le signal est presque nul. Le moindre déplacement du miroir de cette position

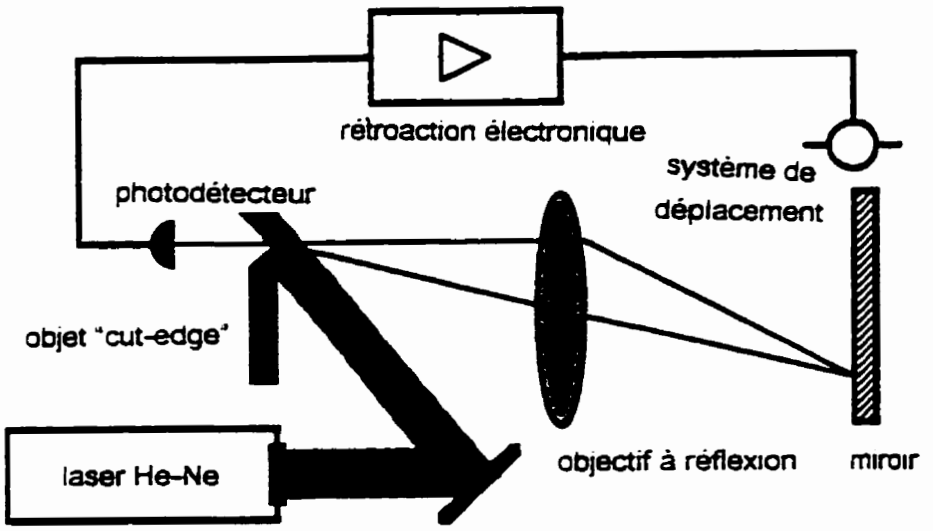


Figure 1 Le schéma de principe pour la méthode de focalisation.

particulière détériore la netteté de l'image qui devient floue. L'objet n'est plus capable de retenir entièrement son image et l'énergie en excès peut être détectée, indiquant que le système n'est pas focalisé. Donc, le signal photodétecté minimal est obtenu quand le miroir se trouve exactement dans le plan image de l'objectif et il est utilisé dans un boucle de rétroaction afin de corriger la position du miroir. L'utilisation d'un objectif à réflexion (Schwarzschild objectif) sans composants dispersifs permet d'employer n'importe quelle longueur d'onde pour réaliser la mise au point.

Pour effectuer un calcul plus rigoureux, il faut considérer la diffraction. Pour en tenir compte, on calcule l'intensité lumineuse dans un plan

arbitrairement positionné, pour un objet dont l'amplitude est: A=0 si x<0 et A=1 si x≥0. La théorie scalaire de diffraction donne [5]:

$$I(p,u)=\left\{\frac{1}{2}+\frac{1}{\pi}\int_0^1\frac{\cos(p\cdot x^2)\sin(u\cdot x)}{x}dx\right\}^2+\left\{\frac{1}{\pi}\int_0^1\frac{\sin(p\cdot x^2)\sin(u\cdot x)}{x}dx\right\}^2$$

où x est la cordonné réduite, dans une direction perpendiculaire sur le bord de la plaquette objet, ayant des valeurs entre 0 et 1,

u est la coordonnée relative dans le plan image,

p représente le paramètre de défocalisation, proportionnel au déplacement δ du plan image par rapport à la position idéale focalisée (gaussiene).

Le paramètre de défocalisation p est relié au déplacement δ par la relation:

$$p=(\pi\delta/\lambda)NA^2$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation et NA est l'ouverture numérique de l'objectif optique de projection (l'indice de réfraction de l'air a été approximé à 1).

La distribution de l'intensité I(p,u) pour u<0 (pour u≥0 la radiation est bloquée par l'objet) est montrée à la figure 2.

Le principe de la méthode est basé sur la détection de la radiation qui dépasse les bords "géométriques" de l'image quand le système optique n'est pas focalisé. L'énergie détectée est alors proportionnelle à l'aire

située au-dessous de la courbe représenté à la figure 2 et dépend du paramètre de défocalisation p:

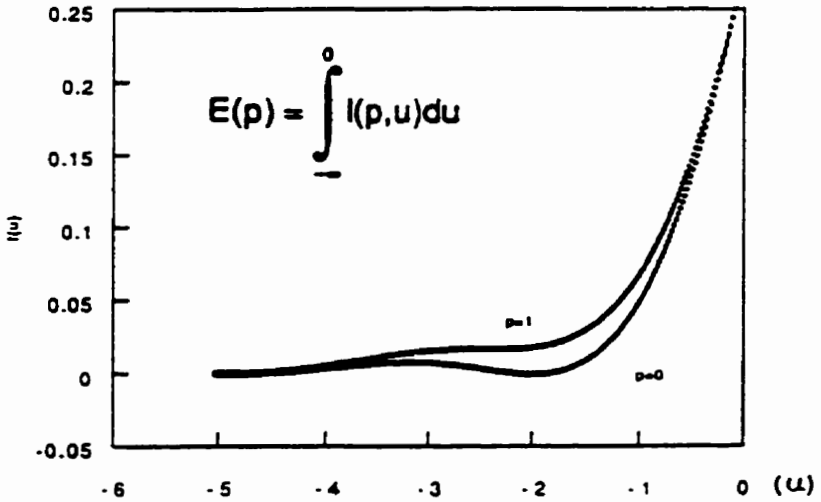


Figure 2 La distribution de l'intensité I(p,u) pour u<0.

La valeur de cette intégrale est évaluée à la figure 3.

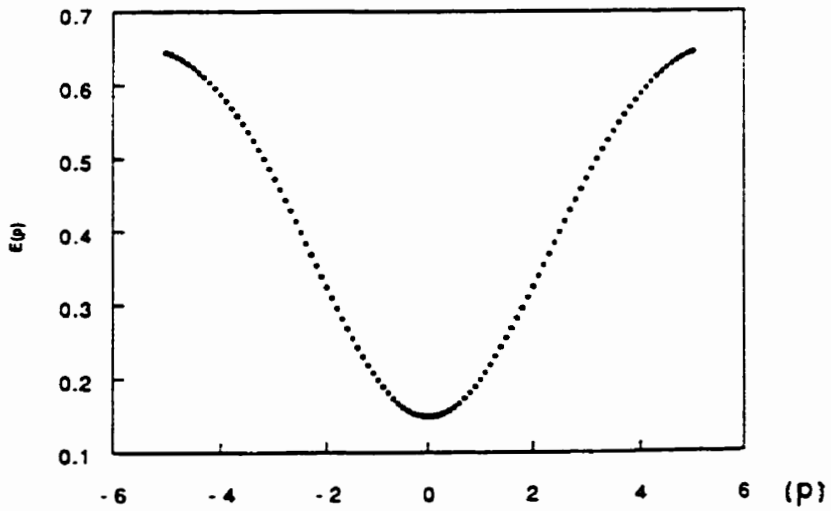


Figure 3 L'énergie détecté en fonction du paramètre de défocalisation.

Nous avons montré qu'une solution analytique peut être obtenue pour les conditions proches de la focalisation ($1 >> |p| \approx 0$). Ainsi, si on garde les termes en p^2 seulement, la distribution de l'intensité peut être approximée par:

$$I(p,u)=P(u)+Q(u)p^2$$

où $P=1/4 +U^2+U$; $Q=W^2-V^2-2UV$ et $U=1/\pi \int \sin(ux)\, x^{-1}dx$,

$V=1/2\ \pi u^4(u^3 \cos u-3u \sin u-6u \cos u)$; $W=1/\pi\ u^2(\sin u-u \cos u)$

Les deux dernières équations conduisent à l'expression de E(p):

$$E(p)=0.154+0{,}053\ p^2$$

Donc, le signal détecté possède un minimum qui indique la focalisation correcte du système optique, p=0.

Pour démontrer la viabilité de la méthode de focalisation nous avons fait des expériences en utilisant le laser He-Ne comme source d'illumination afin de réaliser le réglage du système. Après avoir focalisé l'objectif, la plaquette de silicium a été remplacé par un masque photolithographique en quartz ayant un modèle des lignes opaques et transparentes pour tester la résolution limite. Un laser excimère LUMONICS TE-861S a été utilisé comme source de radiation afin de faire l'ablation d'une couche de TiN placé à la position du miroir. Les échantillons ont été analysés par microscopie à force atomique (AFM) et un résultat typique est présenté à la figure 4. On peut alors observer que les lignes de 0.3 µm se trouve à la

limite de résolution. En principe, des résolutions supérieures peuvent être obtenues en utilisant un meilleur alignement du système optique.

En conclusion, nous avons développé une méthode de focalisation pour la lithographie projection. Les premières expériences ont démontré la viabilité de cette technique pour des résolutions de 0.3 à 0.4 µm.

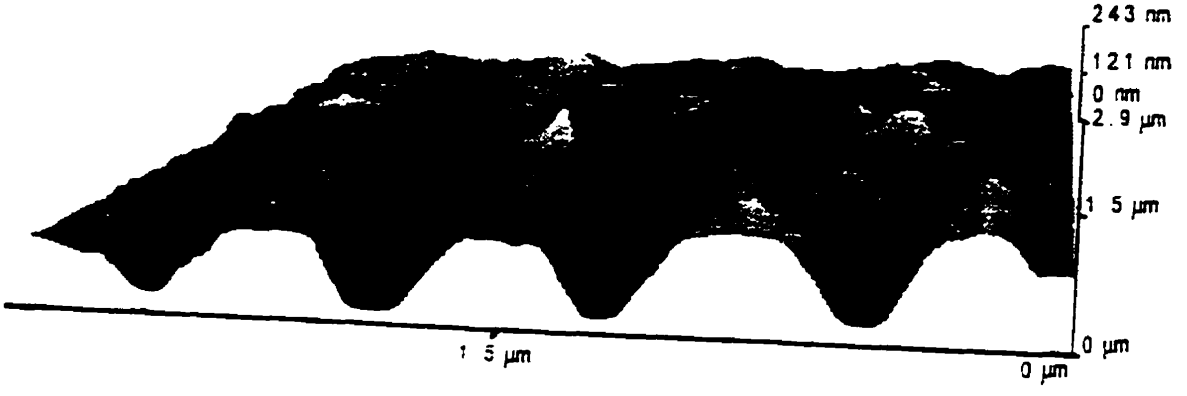


Figure 4 L'image AFM de l'ablation du TiN.

La méthode est relativement simple et facilement adaptable pour l'industrie micro-électronique afin de rendre les systèmes photolithographiques de projection plus performantes.

[1] R. M. BURGER, J. A. GLAZE, T. SEIDEL, O. WILLIAMS, Solid State Technology, **2**, 38 (1995).

[2] S. OKAZAKI, J. Vac. Sci. Technol., **B9**, 2829 (1991).

[3] E. TAMECHIKA, S. MATSUO, K. KOMATSU, Y. TAKEUCHI, Y. MIMURA et K. HARADA, J. Vac. Sci. Technol., **B10**, 3027 (1992).

[4] K. KAMON, T. MIYAMOTO, T. MYOI, H. NAGATA, N. KOTANI et M. TANAKA, Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 4131 (1992).

[5] S. H. ROWE, J. Opt. Soc. Am., **59**, 391 (1965).

ANNEXE II

MODIFICATION DE LA SURFACE DU TÉFLON AF1600 POUR AUGMENTER L'ADHÉRENCE

La stabilité mécanique des lignes d'interconnexion est déterminée par l'adhérence des couches métalliques déposées sur l'isolant diélectrique. Différents auteurs [1] ont montrés que l'adhérence à l'interface Cu/Téflon AF1600 est faible et ne correspond pas aux besoins pratiques de l'industrie micro-électronique. L'analyse XPS a démontré que, pour les méthodes de dépôt utilisées, le cuivre est lié directement au carbone. Cependant, la densité des liaisons Cu-C à l'interface n'est pas suffisante pour obtenir une forte adhérence. Une façon d'augmenter l'interaction chimique à l'interface est de modifier la surface du Téflon AF1600. Nous avons commencé une étude préliminaire pour déterminer quelles sortes de traitement pourraient améliorer l'adhérence entre Cu et Téflon. La génération des radicaux libres, par exposition par rayonnement X, et le greffage des groupes contenant des atomes de soufre ou d'azote par irradiation excimère en présence de H_2S ou NH_3, ont été parmi les méthodes essayées (le soufre et l'azote ont été choisie parce qu'ils forme facilement des liaisons fortes avec le cuivre. Cu-S (175 kcal mole^{-1}) et Cu-N (184 kcal mole^{-1}) [2]). L'irradiation au rayonnement UV émise par le laser excimère ou le traitement par plasma, pour la formation des radicaux libres, n'ont pas donné de modifications XPS importantes parce que les échantillons ont été exposés à l'atmosphère ambiante qui a neutralisée ces radicaux. Le "microscratch-test" a été utilisé pour évaluer comparativement l'adhérence à l'interface, après un dépôt de cuivre d'environ 1500 Å. La valeur de

l'épaisseur déterminée par la microbalance à cristal (QCM) est tout à fait approximative due au fait que les coefficients de collage du cuivre pour les deux matériaux, le cristal du quartz et le Téflon AF, sont différents [33].

Rayonnement X L'irradiation par rayonnement X a été réalisé dans la chambre d'analyse XPS, sans exposer l'échantillon à l'atmosphère. Le Téflon AF1600 a été exposé à la source des rayonnements X, réglée à une puissance de 240 W, durant 60 min. Le spectre XPS du C1s est présenté à la figure 1.

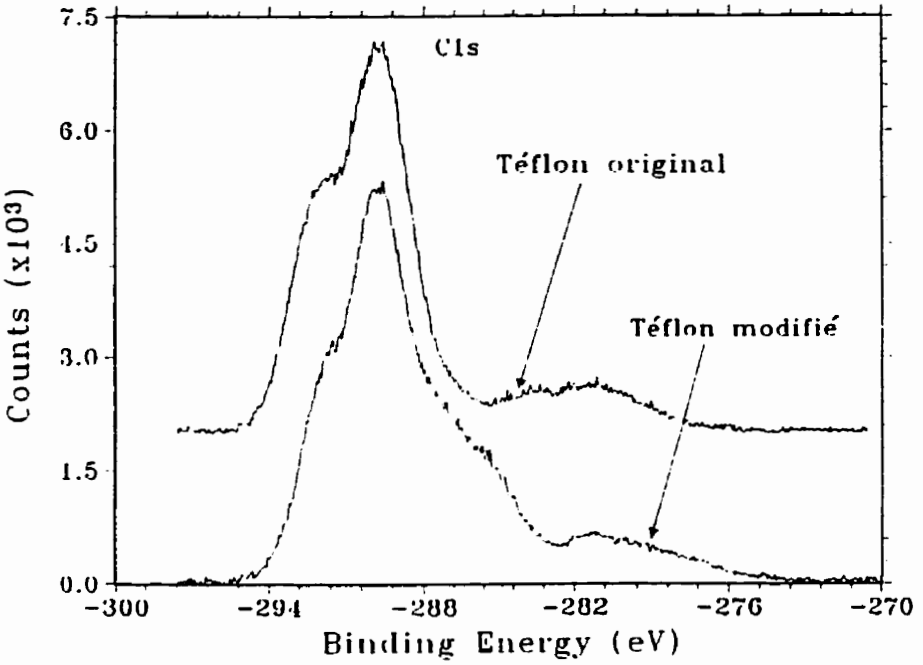


Figure 1 Le spectre C1s pour le Téflon AF1600 exposé au rayonnement X.

Les changements, par rapport au spectre C1s du Téflon AF1600 original ont été analysées et interprétées dans le chapitre 4 (voir la publication

Photodegradation of Teflon AF1600 during XPS Analysis soumis à la revue "Journal of Applied Polymer Science") où nous avons trouvé que les modifications sont dues aux perte de fluor, graphitisation et réticulation, et à la génération des radicaux libres d'oxygène. C'est la présence de ces radicaux libres (très réactifs chimiquement), qui peuvent provoquer une forte interactions à l'interface.

Exposition à H_2S Le montage expérimental est présenté à la figure 2. Il comprend la source d'hydrogène sulfuré, la chambre de réaction et un "bubller" contenant une solution de NaOH, afin de neutraliser le gaz sortant. Une autre ligne d'Ar a été ajoutée pour remplacer l'air avant

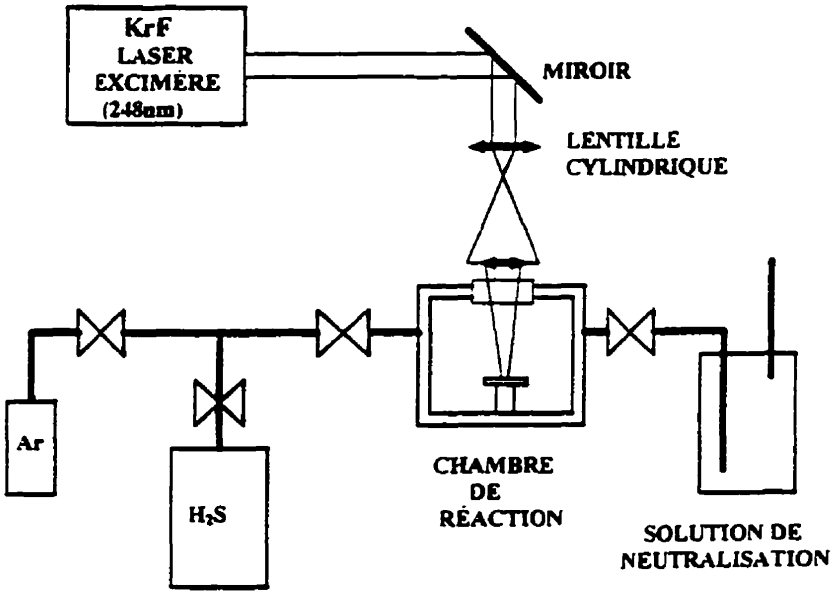


Figure 2 Le schème expérimentale pour modifier la surface du Téflon.

l'exposition à H_2S, et éliminer le H_2S après l'exposition, afin d'ouvrir la chambre en toute sécurité. Le laser excimère, accordé sur (KrF, 248nm), réglé à une fluence de 150 mJ/cm^2, a été finalement utilisé (N=18000 impulsions laser) pour induire des réactions à la surface.

Premièrement, l'échantillon a été exposé au H_2S sans irradiation laser. Le spectre XPS n'a montré aucune modification détectable à la surface du Téflon AF1600. D'ailleurs, la radiation laser a provoqué un dépôt visible sur les régions illuminées. Le spectre survol XPS (figure 3) a montré l'existence de soufre. Le manque d'interactions chimiques avec les autres éléments et la décroissance continue des pics de soufre (l'encadré de la figure 3), dans les conditions de haut vide dans la chambre d'analyse, confirme sa *physisorption* superficielle. Le dépôt parait être du soufre colloïdale, pas lié chimiquement à là surface.

Exposition à NH_3 Le même traitement a été utilisé pour l'exposition à une atmosphère d'ammoniaque, NH_3 (excepté la solution de neutralisation, qui a été remplacée par une solution d'acide chlorhydrique, HCl). Les spectres XPS, de survol (La présence N1s à une énergie de liaison d'environ 399 eV indique la nature chimique de la liaison), montré à la figure 4, a démontré une interaction et la fixation des atomes d'azote à la surface du Téflon AF1600. La nature exacte de cette réaction chimique reste a être élucidée.

Évaluation de l'adhérence La méthode "microscratch-test" (MST) avec une charge variable (0.01 à 10N) a été utilisée afin de déterminer les caractéristiques mécaniques, particulièrement l'adhérence, pour les couches de cuivre (156nm) déposées par évaporation sur le Téflon AF1600.

Le MST est une méthode comparative qui utilise une pointe chargée

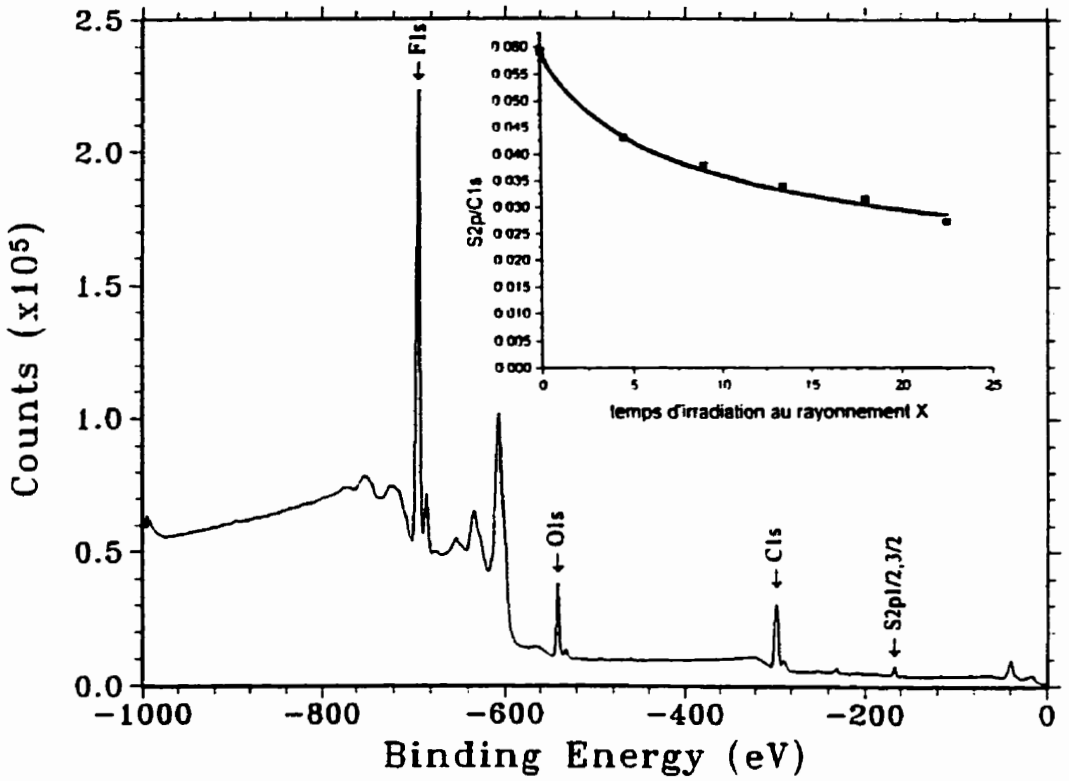


Figure 3 Survol pour le traitement H_2S; la décroissance des pics S2p.

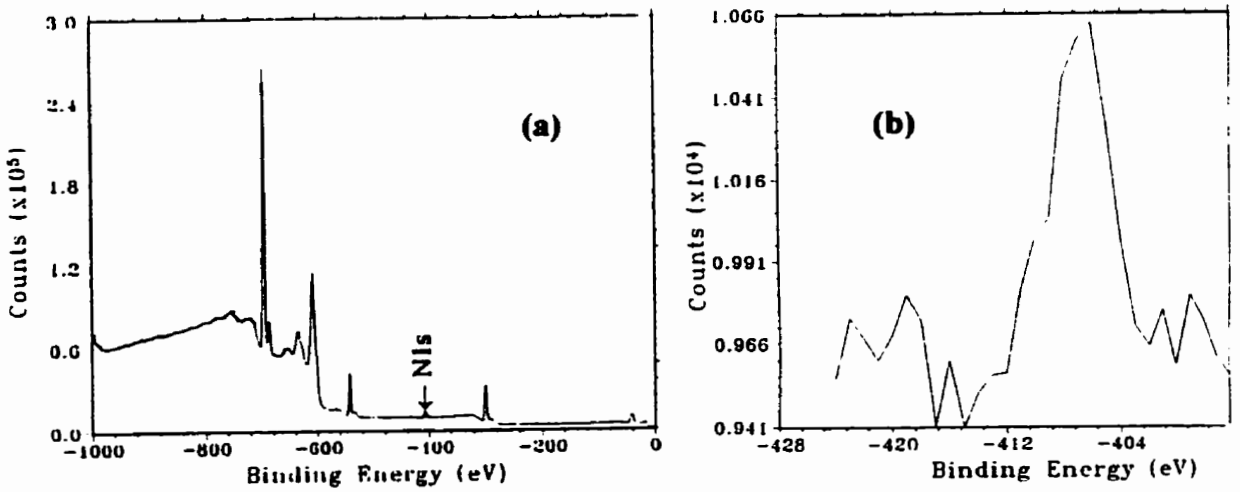
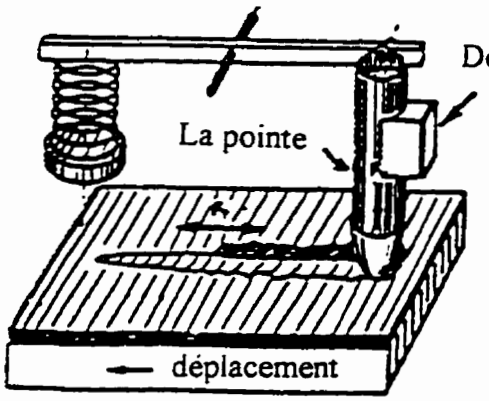


Figure 4 a) survol XPS: b) Élargissement du pic N1s.

linéairement qui gratte le film sur une certaine longueur [3]. L'adhérence est caractérisée par la charge critique L_c, à laquelle une délamination commence à être observé. La figure 5 représente le principe de cette méthode [3] et un exemple typique d'une rayure réalisé sur une couche de cuivre sur le Téflon AF1600. Nous avons utilisé un instrument MST fabriqué par CSEM et la charge critique a été déterminée à l'aide d'un microscope Nikon. Les conditions expérimentales sont aussi montrés à la figure 5.



Pointe	No. 872 (ϕ=0.8 mm)
Charge initiale	0 N
Charge finale	10 N
Taux de charge	10 N/min
Vitesse	5 mm/min
Sensibilité	9

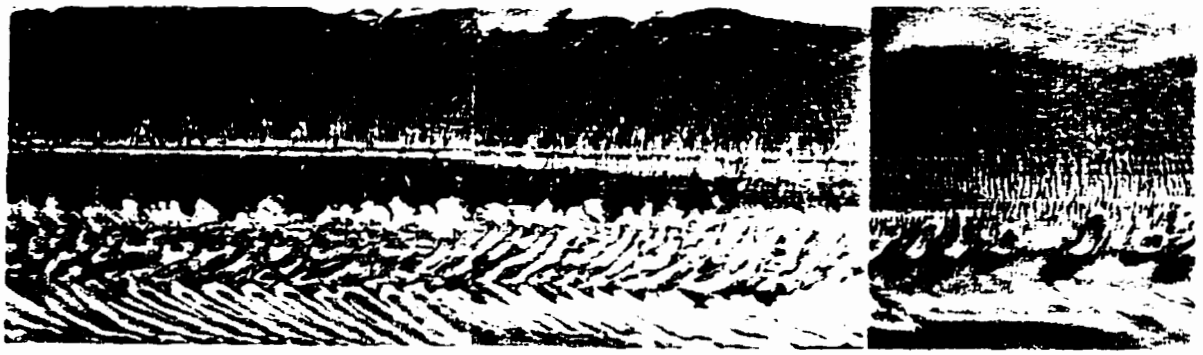


Figure 5 Le MST [3] et un exemple typique de délamination.

Trois échantillons ont été soumis au MST pour évaluer l'adhérence relative à l'interface Cu/Téflon AF1600. Les surfaces des deux premièrs

échantillons ont été préalablement traitées, l'un par laser excimère dans une atmosphère de H_2S et l'autre par une irradiation au rayonnement X. Le troisième constituait la référence (Téflon AF1600 non-traité). Un total de trois rayures a été exécuté afin d'en déterminer la moyenne. Les résultats, montrés à la figure 6, indique que dans le cas du traitement par H_2S il n'y a pas une amélioration détectable de l'adhérence.

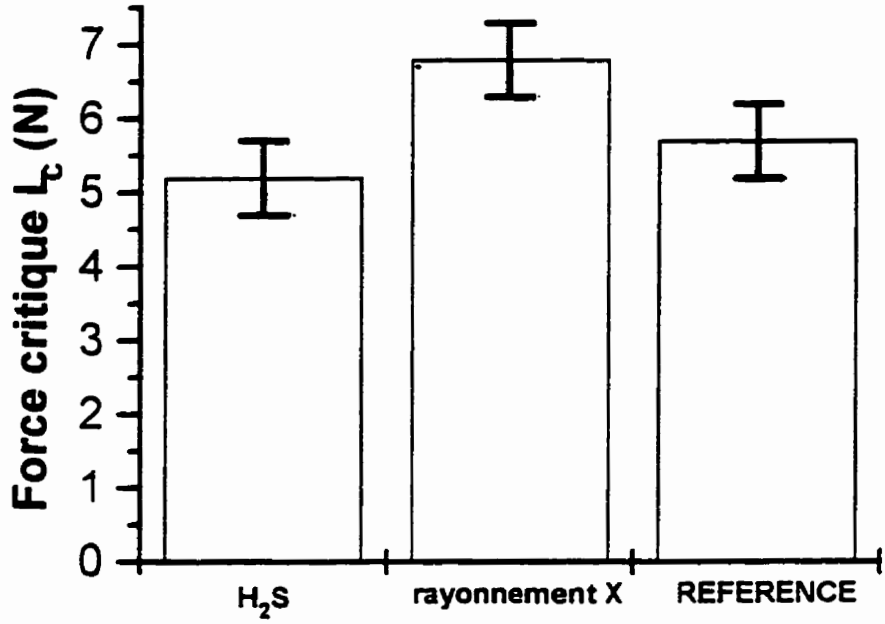


Figure 6 La charge critique pour des différents traitement du Téflon AF.

Par contre, les modifications induites par l'exposition au rayonnement X (graphitisation, réticulation, génération des radicaux libres CO•) augmente l'adhérence de 23%.

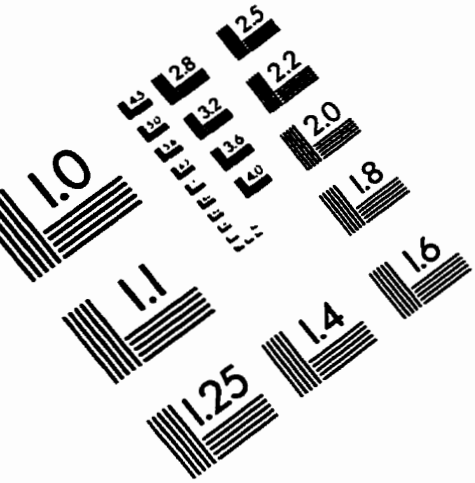
En conclusion, nous avons établi que l'irradiation à 248nm (laser excimère) dans une atmosphère de H_2S ne provoque pas des réactions chimiques à la surface et ne modifie pas l'adhérence; cependant, le même traitement dans un environnement d'ammoniaque NH_3 provoque une interaction à la surface. Par contre, l'irradiation X produit une certaine augmentation de l'adhérence (tel qu'indique la charge critique), due à la présence des radicaux libres à la surface du Téflon AF1600. Ces résultats constituent une étape préliminaire et ils montrent quelque directions pour les recherches futures.

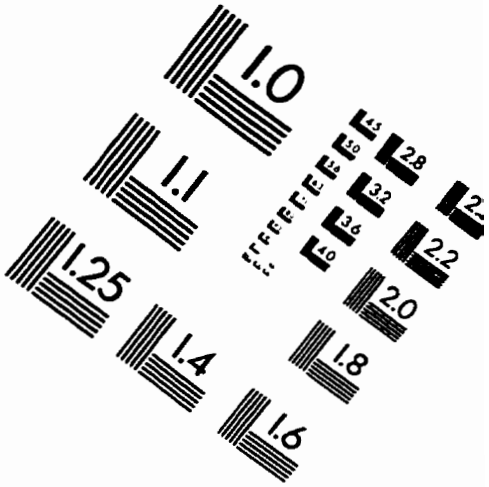
[1] A. ALPTEKIN, E. SACHER, G. CZEREMUSZKIN, L. MARTINU and M. DIRENZO, E C S Proc. 4-6 May 1997, Montreal, p.58.

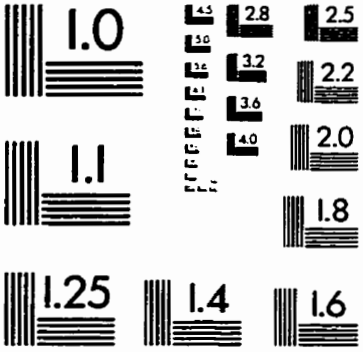
[2] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, edited by R. C. Weast, 1973, p. F-183.

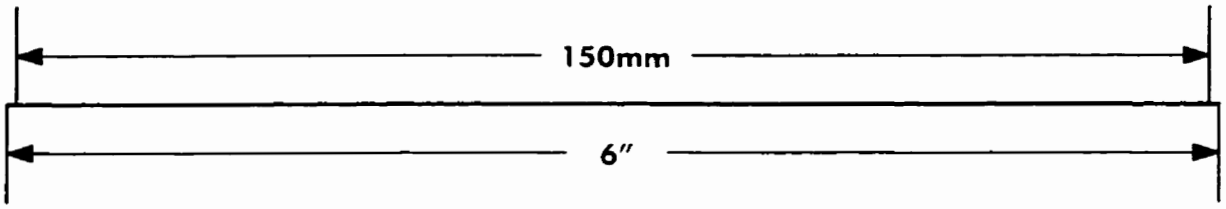
[3] P. LEROUX, A. RAVEH, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, *Mechanical Properties of Plasma Deposited Functional Coatings Determined by Microscrtch Measurements*, presented at 36th Annual Technical Conference, Society of Vacuum Coaters, Dallas, 1993, p.1

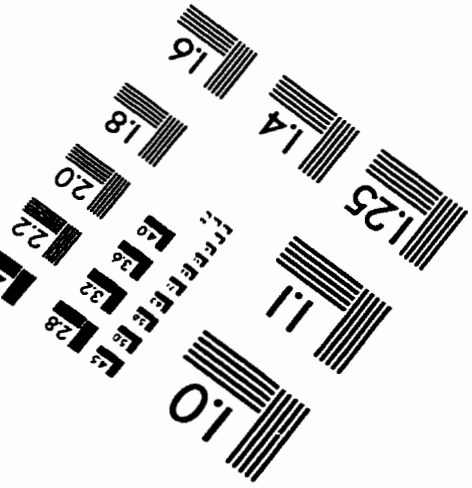
IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)

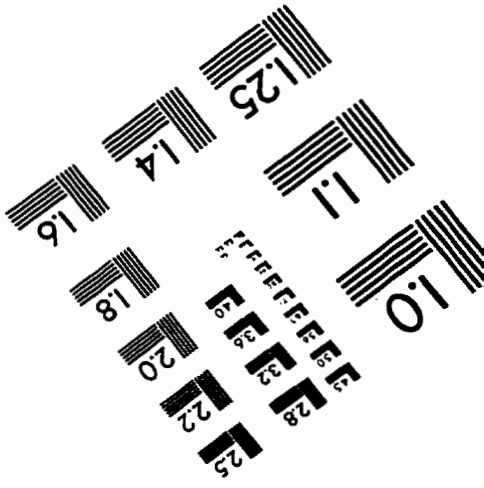










APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved