

蒸发淀积 Al 和 Teflon AF 薄膜间的相互作用*

丁士进 王鹏飞 张卫 王季陶

(复旦大学电子工程系, 上海 200433)

张冶文 夏钟福

(同济大学 Bohr 固体物理研究所, 上海 200092)

摘要 通过 X-射线光电子光谱(XPS),研究了蒸发淀积 Al 与 Teflon AF 薄膜间的相互作用。高分辨率 Al_{2p}, O_{1s}, C_{1s} 和 F_{1s} XPS 光谱分析表明在 Al 和 Teflon AF 界面处有 Al 的氟化物(Al_xF_y)以及 C-O-Al 有机化合物的形成。考虑到蒸发淀积 Al 前后, CF₃ 基团降低和 CF₂ 基团增加,可以认为 Al_xF_y 中氟的来源主要是由于 CF₃ 基团中一个 C-F 键断裂而失去的氟原子,同时产生的 CF₂ 游离基和其它游离基间结合,导致界面处 CF₂ 基团增加。

关键词 Al, Teflon AF, 相互作用, X-射线光电子光谱

中图分类号 TG115.22

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)03-0243-04

INTERACTION BETWEEN ALUMINUM DEPOSITED BY EVAPORATION AND TEFLON AF FILM

DING Shijin, WANG Pengfei, ZHANG Wei, WANG Jitao

Department of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai 200433

ZHANG Yewen, XIA Zhongfu

Institute of Bohr Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092

Correspondent: WANG Jitao, Tel: (021)65644134, Fax: (021)65648783, E-mail: jtwang@fudan.ac.cn

Manuscript received 2000-09-12, in revised form 2000-12-14

ABSTRACT With the aid of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the interaction between aluminum deposited by evaporation and Teflon AF film has been studied. Analyses of high-resolution Al_{2p}, O_{1s}, C_{1s} and F_{1s} spectra reveal the formations of aluminum fluoride (Al_xF_y) and a C-O-Al organocomplex at the interface of Al/Teflon AF. Considering a decrease in CF₃ groups and an increase in CF₂ groups in the sample of Al/Teflon AF in comparison with Teflon AF film, we believe that fluorine in Al_xF_y results mainly from fluorine atoms produced from one C-F bond breaking of CF₃ group. Meanwhile, the recombination between the produced CF₂ free radicals and other free radicals leads to an increase in CF₂ groups at the interface.

KEY WORDS aluminum, Teflon AF, interaction, X-ray photoelectron spectroscopy

在微电子工业中,器件大规模集成要求用多层金属化结构,而这些结构通常是通过交替的金属和绝缘层接触来实现。因此,金属和绝缘层之间的界面具有一定的功能特性是非常重要的,尤其是良好的化学性和粘附性。随着器件的特征尺寸降到 0.25 μm 以下,互连延迟迅速增加,在整个延迟中占较大比例,从而限制了器件性能的提高^[1]。为了降低互连延迟,采用低介电常数材料做绝缘介质是一种行之有效的办法。而 Teflon AF 是四氟乙烯和 2,2-双(三氟甲基)-4,5-二氟-1,3-间二氧杂环戊烯的共聚

体。具有许多优良的特性,如室温下体材料为非晶态结构,介电常数为 1.9,较高的蠕变温度,以及极好的成膜性等,所以该材料作为集成电路封装中的介质层具有潜在的应用价值^[2-4]。用该材料制备的多孔薄膜介电常数可以低至 1.57,且具有致密无针孔的表面^[5,6]。然而,欲将 Teflon AF 集成到器件中必然面临着一系列的问题,其中界面粘附和扩散是很重要的特性,直接影响材料或工艺的选择。鉴于此目的,借助于 X 射线光电子能谱(XPS)研究了蒸发淀积 Al 与 Teflon AF 间的相互作用。

1 实验方法

采用旋涂装置(CONVAC 1001, Germany),将含 5%(体积分数)的 Teflon AF 1600 溶液旋涂在衬底 Si 片上,然后在室温下于干燥器中老化数日,在旋涂过程中采用了多步控制转速,所得薄膜的厚度大约为 0.9 μm,接着

* 国家自然科学基金资助项目 69776026、高等学校骨干教师资助计划资助项目

收到初稿日期: 2000-09-12, 收到修改稿日期: 2000-12-14

作者简介: 丁士进,男,1971 年生,博士生

将涂有 Teflon AF 薄膜的硅片转移到镀膜机中, 在 Teflon AF 薄膜上蒸发淀积一薄层金属 Al. 淀积条件为: 真空度为 1×10^{-3} Pa, 温度为 24 °C, 电流为 100 A, 时间为 30 s. 样品的 XPS 光谱测试是在 X 射线光电子能谱仪 (PHI 5000C ESCA System) 上于室温条件下进行, 用 Mg K_{α} X 射线做为激发源, 能量为 1253.6 eV. 全扫描时动能增量是 1 eV, 窄扫描时动能增量是 0.2 eV.

2 实验结果与讨论

图 1a 是样品 Al/Teflon AF 的 Al $2p$ XPS 光谱, 主峰在 77 eV 左右处, 在靠近低结合能处还有一个较弱的肩峰. 用 Gauss 分布拟合, 得到两个明显的峰, 分别位于 73.6 eV (峰 1) 和 77.4 eV (峰 2) 处. 峰 1 来源于单质 Al, 峰 2 来源于氧化态的 Al, 这是由于金属 Al 暴露在空气中易被氧化. 用 Ar $^{+}$ 离子刻蚀样品表面 30 min 后原位

检测, 所得 Al $2p$ 光谱 (如图 1b) 中出现了三个峰. 用三个 Gauss 峰来拟合, 发现拟合曲线 (实线) 与原曲线 (方框) 符合得很好. 与图 1a 相比, 多了一个位于 79.7 eV 的峰, 文献 [7] 中报道了 AlF $_3$ 中的 Al $2p$ 峰位于 76.3 eV, 但本文认为该峰的出现与 Al 的氟化物形成有关, 其结合能发生位移可能是由于生成的铝氟化物不是以 AlF $_3$ 的形式存在, 而是以另一种 Al $_x$ F $_y$ 形式存在. 峰 2 的结合能 (76.6 eV) 向低能方向移动了 0.8 eV, 这与 C-O-Al 的形成有关. 由于 C-O 键上的氧原子受碳原子的影响已带有部分负电荷, 使得其从铝原子上夺取电子的能力降低, 所以与 Al $_2$ O $_3$ 相比, C-O-Al 构型中 Al 上的电子密度较大. 故 Al $2p$ 有较小的化学位移. Pireaux 等 [8] 也发现金属 Al 和聚酰亚胺界面间有 C-O-Al 键形成. 峰 1 (73.6 eV) 没有发生位移, 仍对应于单质 Al Al $2p$.

Al/Teflon AF 样品中 O $1s$ 光谱如图 2a 所示, 在低

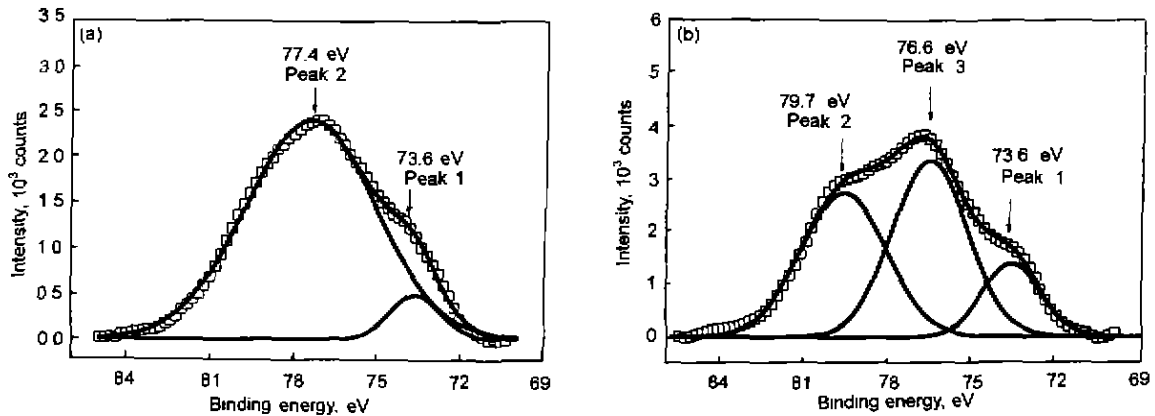


图 1 高分辨率 Al $2p$ XPS 谱

Fig.1 High-resolution Al $2p$ XPS spectra of Al/Teflon AF

(a) before etching (peak 1 resulting from Al oxidized; peak 2 from Al) (b) after etching (peak 3 from Al $_x$ F $_y$)

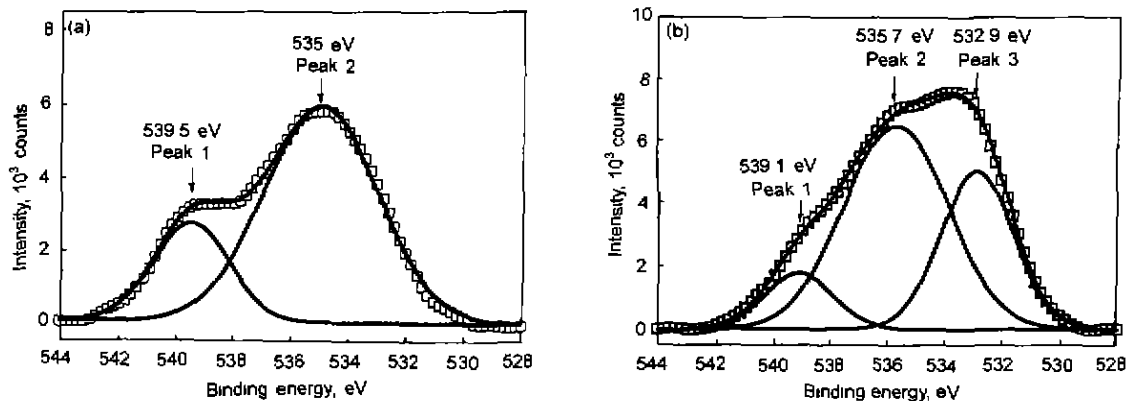


图 2 高分辨率 O $1s$ XPS 谱

Fig.2 High-resolution O $1s$ XPS spectra of Al/Teflon AF

(a) before etching (peak 1 from oxygen in Al oxidized; peak 2 from oxygen in Teflon AF)
(b) after etching (peak 3 from oxygen in C-O-Al)

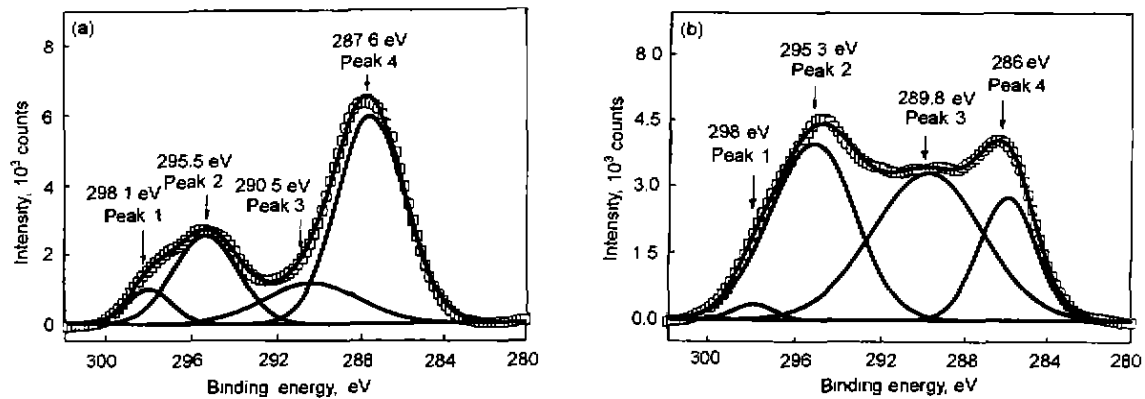


图 3 高分辨率 Cls XPS 谱
Fig.3 High-resolution Cls XPS spectra of the samples

(a) Teflon AF (four peaks from four kinds of carbon atom state in Fig.4) (b) Al/Teflon AF after etching (displacements of peaks 3 and 4 from decomposition of Teflon AF and formation of C-O-Al)

结合能处有一个强峰，在低能处有一个弱峰，经 Gauss 分布拟合得到的两个峰分别位于 535(峰 2) 和 539.5 eV(峰 1) 处。由于在样品制备过程中，有的 Teflon AF 表面没有完全被 Al 原子层覆盖，再加上所用的 ESCA 系统的检测束斑较大，所以峰 2 来源于 Teflon AF 中的氧原子。峰 1 的出现与 Al 膜表面形成的氧化物有关，这与未刻蚀样品中的 Al_{2p} 光谱相符。Ar⁺ 刻蚀后样品的 O1s 谱发生了明显的变化，如图 2b，大约在 536 和 533 eV 处出现了两个峰，且在低能方向有拖尾现象。该光谱很容易拟合三个 Gauss 峰，分别位于 539.1(峰 1)，535.7(峰 2)，532.9 eV(峰 3) 处，其中峰 1、2 与图 2a 中的两峰相对应，所以它们的来源应相同。根据 Al_{2p} 谱的分析结果，很容易得出峰 3 是来源于 C-O-Al 构型中的 O1s 电子。这进一步证明了在 Al 和 Teflon AF 的界面处形成了 C-O-Al 成键构型。综上所述，在 Al 蒸发淀积到 Teflon AF 薄膜表面的过程中，有氟进入 Al 层形成铝的氟化物，同时还生成了 C-O-Al 有机化合物。

为进一步证实氟化铝中氟的来源，比较了 Teflon AF 薄膜和刻蚀后的 Al/Teflon AF 样品的 Cls 谱。就 Teflon AF 的 Cls 谱来说，基线校正后用 Gauss 分布拟合得到四个峰(如图 3a)，分别位于 298.1(峰 1)，295.5(峰 2)，290.5(峰 3)，287.6 eV(峰 4)，表明 Teflon AF 中碳原子有四种不同的化学状态。这恰好与 Teflon AF 的分子结构中有四种不同的碳原子相符(如图 4)。上述四个峰分别对应于 CF₃、CF₂、F-C-O、O-C-O^[9]。根据峰面积比，可以得到这四种构型的相对比例分别为 6%、22%、16%、56%，而对于 Al/Teflon AF 样品，在其受氩离子刻蚀 30 min 后，Cls 谱也可以被拟合四个峰(如图 3b)，分别位于 298(峰 1)、295.3(峰 2)、289.8(峰 3)、286 eV

(峰 4)，相对含量分别为 1.5%、38%、42.5%、18%。其中峰 1、2 的位置与图 3a 中相符，表明它们也来源于 CF₃、CF₂。从它们的相对含量可以看出，淀积 Al 后 CF₃ 构型从 6% 降低到 1.5%，CF₂ 构型从 22% 上升到 38%。这说明在 Al 的淀积过程中大部分 CF₃ 基团失去一个氟原子变成 CF₂ 游离基，即在界面处所形成的 Al 的氟化物主要来自于 CF₃ 中的氟。同时，因 CF₃ 中 C-F 键断裂而产生的 CF₂ 游离基又可以同其它游离基结合，从而导致聚合物链中 CF₂ 基团增加。峰 3、4 的峰位明显位移是由于 Teflon AF 的分解以及 C-O-Al 构型的形成导致碳的化学环境发生改变。造成上述反应的原因是由于在 Al 的淀积过程中金属 Al 的凝聚能在界面处不断增加，从而为 C-F 和 C-O-C 键的断裂提供了能量^[10]。

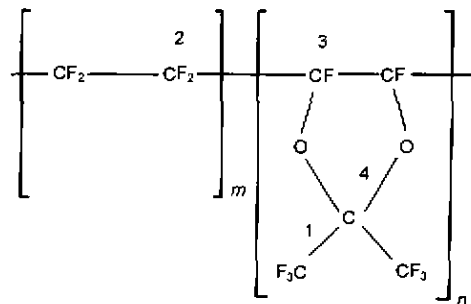


图 4 Teflon AF 的化学结构
Fig.4 Chemical structure of Teflon AF

图 5 是刻蚀后样品的 F1s 谱，用 Gauss 分布拟合只能得到两个峰(692.1, 688.2 eV)，其中 692 eV 处的宽而强的峰来源于 Teflon AF 中与碳成键的氟(C-F)。虽然 Teflon AF 薄膜中存在三种氟的位置(CF₃、CF₂、CF)，

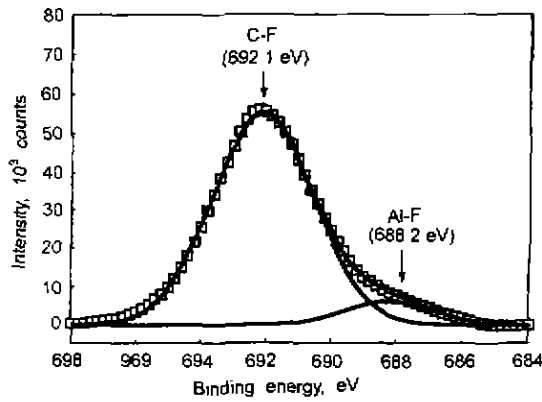


图5 刻蚀后样品的高分辨率F1s XPS谱

Fig.5 High-resolution F1s XPS spectrum of the sample after etching (peak 692.1 eV from F in C-F bond of Tetlon AF and 688.2 eV from Al_xF_y)

但对于具有最大电负性的氟元素来说,其化学位移是很小的^[7],尤其是在聚合物中,因此呈现出对称的强峰。低能处的峰应与 Al_xF_y 有关。

3 结论

利用高分辨率 XPS 光谱 ($Al2p$, $O1s$, $C1s$, $F1s$) 研究了 Al 和 Teflon AF 间的相互作用。在 Al 蒸发淀积到 Teflon AF 表面的过程中,界面处不断增加的 Al 的凝聚能导致薄膜中 C-F, C-O 等键断裂, CF_3 基团因失去一

个氟原子而变成 CF_2 游离基,然后不同游离基之间又发生结合,因此在界面处 CF_3 基团减少, CF_2 基团增加。同时还有 C-O-Al 有机化合物形成。由于 Al 和 Teflon AF 之间有化学键形成,所以确保了它们之间有良好的粘附性。

参考文献

- [1] Lee W W, Ho P S. *MRS Bulletin*, 1997; 22 (10): 19
- [2] Wu P K, Yang G R, Ma X F, Lu T M. *Appl Phys Lett*, 1994; 65: 508
- [3] Nason T C, Moore J A, Lu T M. *Appl Phys Lett*, 1992; 60: 1866
- [4] Blanchet G B. *Appl Phys Lett*, 1993; 62: 479
- [5] Ding S J, Wang P F, Zhang W, Wang J T, Lee W W, Zhang Y W, Xia Z F. *Chin Phys*, 2000; 9: 778
- [6] Ding S J, Wang P F, Zhang J Y, Zhang W, Wang J T, Zhang Y W, Xia Z F. *Chin J Mat Res*, accepted (丁士进, 王鹏飞, 张剑云, 张卫, 王季陶, 张治文, 夏钟福材料研究学报, 待发表)
- [7] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, Bounben K D. In: Chastain J ed. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1992: 221
- [8] Pireaux J J, Vermeersch M, Gregoire C, Thiry P A, Caudano R. *J Chem Phys*, 1988; 88: 3353
- [9] Matienzo L J, Zimmerman J A, Egitto F D. *J Vac Sci Technol*, 1994; 12A: 2662
- [10] Popovici D, Klemberg-Sapieha J E, Czeremuszkin G. *Microelectronic Eng*, 1997; 33: 217