

УДК 541.64:546.56

© 1990 г. Ю. М. Пашунин, А. И. Перчин

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМАРНОЙ МЕДИ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ПОЛИИМИДА И ПОЛИТЕТРАФТОРИДА

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучена эволюция поверхности ПИ и ПТФЭ при термическом и ионном напылении меди. Показано, что термическое напыление меди на ПИ сопровождается изменением химического строения полимера вблизи карбонильных групп и образованием связей O—Cu¹⁺. При ионном распылении наблюдается глубокая деструкция полимера, затрагивающая как пиромеллитимидный, так и дифенилоксидный фрагменты цепи. Металлизация ПТФЭ сопровождается дефторированием поверхностных слоев полимера без химического связывания атомарной меди с продуктами распада.

Вакуумная металлизация полимеров находит в последнее время все более широкое применение в электронике при изготовлении плоских гибких кабелей, коммутационных плат, МДП-структур и т. д. Это вызывает повышенный интерес к процессам, протекающим на поверхности полимера в ходе металлизации. В зависимости от природы и энергии атомов металла в поверхностных слоях полимера может происходить его частичная деструкция, образование химических связей с металлом, перемешивание компонент и другие явления. Все это оказывается на адгезионной прочности покрытия и электрических свойствах перехода металл — полимер.

Основным вопросом, возникающим при анализе межфазной границы металл — полимер, является вопрос о химическом связывании металлического покрытия с полимером. Принято считать [1—4], что образование химических связей металл — полимер является необходимым условием хорошей адгезии, а разрушение этих связей под воздействием внешних факторов (температура, влажность) вызывает потерю адгезионной прочности. Наибольшую информацию о химическом связывании может дать метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволяющий анализировать элементный состав и валентные состояния атомов в поверхностном слое толщиной 30—50 Å. К сожалению, применение РФЭС для анализа межфазной границы, формирующейся при вакуумной металлизации полимеров, вызывает значительные трудности. Они связаны с тем, что на ранних стадиях напыления атомы металла образуют малые агрегаты (кластеры), электронная структура которых отлична от структуры массивных металлических образцов [5]. Особенности электронного строения малых металлических кластеров приводят к так называемым размерным эффектам, которые сдвигают РФЭ-линии и накладываются на эффекты химического связывания.

Дополнительные сдвиги линий металла вызывает дифференциальная зарядка кластеров по отношению к полимерному носителю. Дифференциальная зарядка обусловлена плохой электропроводностью полимера и контакта полимер — металл, что затрудняет компенсацию заряда, появляющегося на кластерах при фотоэмиссии электронов. В большинстве РФЭС-исследований межфазной границы металл — полимер [2—4] дифференциальная зарядка и размерные эффекты не принимали во внимание, а наблюдаемые сдвиги линий металла приписывали химическому связыванию.

В настоящей работе мы использовали РФЭС для изучения взаимодействия атомарной меди с поверхностью поли(*N*, *N'*-(*n*, *n*-диоксидифенилен) пиромеллитимида (ПИ) и ПТФЭ — полимеров, широко применяемых в микроэлектронике благодаря своим уникальным диэлектрическим свойствам. Кроме того, рассматривали два модельных полимера — ПЭ и поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ПДМФО). ПЭ является удобной моделью «нейтрального» по отношению к меди полимера, позволяющего выделить в чистом виде размерные эффекты и эффекты дифференциальной зарядки. ПДМФО использован в качестве модели дифенилоксидного фрагмента ПИ.

РФЭС-эксперименты проводили в двухкамерном спектрометре XSAM-800 («Кратос») с использованием излучения $Mg K\alpha$. Спектры записывали в режиме постоянного относительного разрешения анализатора. Использовали режим среднего разрешения, обеспечивающий ширину линии $Ag3d$ в 1,2 эВ. Спектрометр калибровали по линиям $Cu2p$ (932,7), $CuLMM$ (918,7), $Ag3d$ (368,3), $Au4f$ (84,0) и $Ni_{(F)}$ (0 эВ).

Напыление меди на полимерные подложки проводили в препарационной камере спектра при вакууме $\sim 10^{-9}$ – 10^{-10} мм рт. ст. Медь чистоты 99,9% распыляли либо термически с вольфрамового испарителя, либо пучком ионов Ar с энергией 1,5 кэВ. Образцы переносили между препарационной камерой и камерой анализатора без доступа воздуха.

Анализ полученных РФЭ-спектров удобно начать с ПЭ, в котором химическое связывание с атомарной медью наименее вероятно. Для данного полимера была изучена серия образцов с содержанием Cu в поверхностных слоях от 1 до 24 ат.%. По мере термического напыления линия $C1s$ ПЭ не претерпевала существенных изменений. Происходило лишь незначительное уширение линии, связанное, по-видимому, с дифференциальной зарядкой поверхности. Каких-либо новых низкоэнергетических компонент, которые можно было бы отнести к графито- или карбидоподобным структурам, в линии $C1s$ не наблюдалось.

Линия $Cu2p$ имела простую однокомпонентную бессателлитную структуру, а ее положение варьировало в диапазоне 932,4–932,9 эВ, не коррелируя с содержанием Cu. Наиболее существенные изменения претерпевала линия оже-перехода $CuLMM$, эволюция которой представлена на рис. 1, *a* кривыми 1–5. Для сравнения кривой 6 показана линия $CuLMM$ массивного образца металлической меди. Для учета возможной зарядки кластеров положения максимумов кривых 1–5 на рис. 1, *a* откалиброваны таким образом, чтобы соответствующие уровни $Cu2p$ оказались на 932,7 эВ (энергия уровня для металлической меди). При таком способе калибровки отклонение максимумов кривых 1–5 от максимума кривой 6 равно изменению оже-параметра $\alpha' = E_{cv} (Cu2p) + E_{kin} (CuLMM)$. Поскольку электростатический потенциал кластеров входит в E_{cv} и E_{kin} с противоположными знаками, то α' не зависит от зарядки кластеров и характеризует в «чистом» виде размерные эффекты.

Как видно из рис. 1, *a*, при минимальном содержании Cu сдвиг оже-параметра составляет 1,5 эВ (заметим, что примерно такой же сдвиг наблюдали в работе [6] для кластеров Cu на графите). По мере роста содержания Cu максимум линии $CuLMM$ и ее профиль приближаются к таковым для металлической меди. Существенно отметить, что даже при минимальном содержании Cu профиль линии $CuLMM$ сходен в общих чертах с профилем линии металлического образца и отличается от последней лишь значительным размытием. По мнению авторов работы [6], наблюдавших аналогичную картину для кластеров меди на графите, размытие линии связано с распределением кластеров по размерам.

В отличие от ПЭ линия $C1s$ ПИ претерпевала заметные изменения по мере термического напыления меди. Эволюция этой линии показана на рис. 1, *b* кривыми 1–7. Линия $C1s$ исходного ПИ (кривая 1) представляется собой суперпозицию четырех компонент: $C_1=285,3$ (46%), $C_2=286,3$ (39%), $C_3=289,2$ (13%) и $C_4=291,9$ эВ (2%). В соответствие с отнесением, предложенным в работе [7], компонента C_1 отвечает атомам дифенилоксидного фрагмента, валентно не связанным с O и N, компонента C_3 – карбонильным атомам углерода, а компонента C_2 – остальным углеродным атомам. Компонента C_4 описывает сателлит «встряски», связанный с переходом $\pi \rightarrow \pi^*$ в фениленовых группах.

При увеличении содержания Cu до 13,4 ат.% (рис. 1, *b*, кривая 5) происходило постепенное уменьшение интенсивности карбонильной компоненты и размытие минимума вблизи 288 эВ. Эти изменения имели явно химическую природу и не были связаны с дифференциальной зарядкой поверхности. Действительно, в случае дифференциальной зарядки имело бы место размытие основного максимума линии, чего реально не наблюдалось. Изменение профиля линии вблизи минимума можно было описать добавлением новой компоненты при 287,7 эВ. Содержание последней примерно равнялось уменьшению содержания карбонильной компоненты.

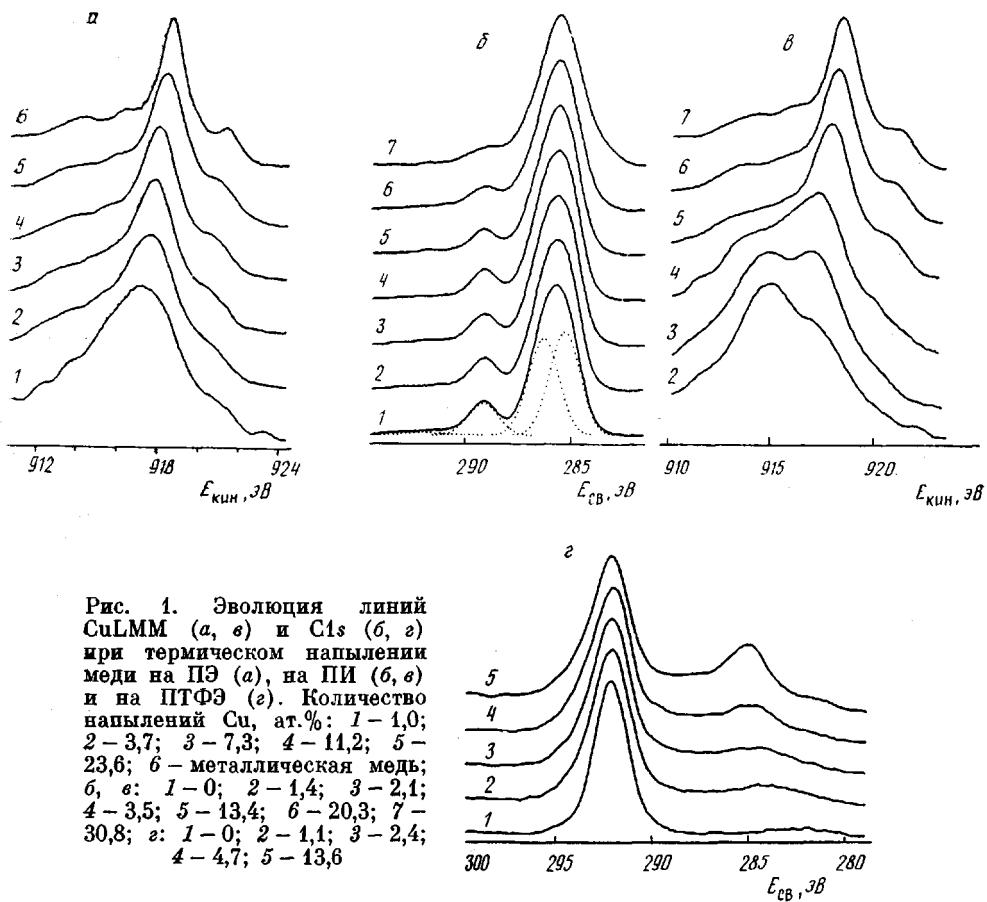


Рис. 1. Эволюция линий CuLMM (а, в) и C1s (б, г) при термическом напылении меди на ПЭ (а), на ПИ (б, в) и на ПТФЭ (г). Количество напылений Cu, ат. %: 1 – 1,0; 2 – 3,7; 3 – 7,3; 4 – 11,2; 5 – 23,6; 6 – металлическая медь; б, в: 1 – 0; 2 – 1,4; 3 – 2,1; 4 – 3,5; 5 – 13,4; 6 – 20,3; 7 – 30,8; г: 1 – 0; 2 – 1,1; 3 – 2,4; 4 – 4,7; 5 – 13,6

В той же области концентраций Cu (до 13,4 ат.%) форма линии N1s оставалась неизменной, а ее максимум сохранял свое первоначальное положение (401,1 эВ). В линии O1s наблюдалось незначительное уширение со стороны меньших энергий связи, которое можно было описать добавлением к исходному профилю низкоэнергетической компоненты вблизи 531 эВ. Относительное содержание этой компоненты было близким к содержанию новой компоненты линии C1s при 287,6 эВ. Общее стехиометрическое соотношение атомов C, O и N сохранялось постоянным в пределах погрешности анализа.

При содержании Cu от 20,3 ат. % и выше на поверхности образцов развивалась интенсивная дифференциальная зарядка, приводящая к размытию линии C1s (рис. 1, б, кривые 6 и 7). Аналогичное размытие наблюдалось в линиях O1s и N1s, что подтверждало его нехимическую природу.

Анализ эволюции РФЭ-линий ПИ позволяет заключить, что напыление меди приводит к изменению структуры полимера вблизи карбонильных групп. При этом дифенилоксидный фрагмент остается незатронутым, о чем свидетельствует постоянство отношения компонент C₁/C₂ в линии C1s. Дополнительное подтверждение инертности дифенилоксидного фрагмента было получено при термическом напылении Cu на ПДМФО, РФЭ-линии которого не изменялись вплоть до содержания Cu 10 ат. %. При дальнейшем напылении меди на поверхности образцов развивалась дифференциальная зарядка, приводящая к общему размытию линий.

Судя по появлению в линии O1s ПИ низкоэнергетической компоненты, характерной для связей кислород – металл, изменение структуры полимера сопровождается образованием связей O–Cu. Этот результат противоречит выводам работы [8], где химического связывания атомарной меди с ПИ обнаружено не было.

Образование связей O—Cu подтверждается аномальным изменением профиля линии CuLMM при увеличении содержания Cu от 1,4 до 3,5 ат.% (рис. 1, в, кривые 2–4). Это изменение можно объяснить перераспределением интенсивности двух пиков, смещенных друг относительно друга на ~2 эВ и относящихся к связанному и свободному состоянию Cu (левый и правый пик соответственно). Такое объяснение согласуется с результатами покомпонентного количественного анализа линии O1s. Так, при 1,4 ат.% Cu (рис. 1, в, кривая 2), содержание компоненты линии O1s вблизи 531 эВ составляет ~1 ат.%, т. е. большая часть атомов Cu находится в связанном состоянии и на кривой 2 доминирует левый пик. При 2,1 ат.% Cu (кривая 3) содержание низкоэнергетической компоненты линии O1s равно 1,2 ат.%. При этом около половины атомов Cu находятся в связанном, а остальные — в свободном состоянии. Как следствие, на кривой 3 интенсивности обоих пиков примерно равны. По мере дальнейшего напыления содержание низкоэнергетической компоненты линии O1s растет значительно медленнее содержания Cu, и правый пик становится доминирующим, приобретая форму, характерную для металлической меди.

Касаясь валентного состояния связанных атомов Cu, можно предположить, что мы имеем дело с состоянием Cu^I, близким к таковому в Cu₂O. Об этом свидетельствуют следующие обстоятельства. Во-первых, различие в оже-параметрах между связанным и свободным состояниями Cu составляет ~2 эВ, что совпадает с величиной, характерной для перехода от металлической меди к Cu₂O. Во-вторых, при малых содержаниях Cu линия Cu2p не обнаруживает расщепления, что должно быть действительно так, поскольку энергии связи уровня Cu2p в Cu₂O и металлической меди почти идентичны [9]. Наконец, в линии Cu2p отсутствует сателлит, типичный для парамагнитных соединений Cu и не наблюдаемый в соединениях Cu^I.

Размерные эффекты проявляются в линии CuLMM в виде постепенного смещения максимума к большим значениям кинетической энергии. Величина смещения примерно такая же, как и в случае ПЭ. Так, при 1 ат.% Cu (кривая 1, рис. 1, в) общий сдвиг линии CuLMM составляет ~3,5 эВ. Вычитая из этого сдвига вклад, обусловленный химическим связыванием, получим 1,5 эВ, т. е. ту же величину, что наблюдалась в системе ПЭ — Cu при 1 ат.% Cu.

Термическое напыление меди на ПТФЭ сопровождалось сильной деструкцией полимера. Это иллюстрируется на рис. 1, г, где показана эволюция линии C1s по мере напыления меди. В исходном ПТФЭ линия C1s расположена на 292,1 эВ. При увеличении содержания Cu в поверхностных слоях в линии C1s появляются компоненты с меньшей энергией связи, приводящие к росту интенсивности низкоэнергетического крыла линии. Эти компоненты соответствуют центральному атому С в группе общего вида —CF_m—CF_n—CF_k—, где 0≤m, n, k≤2. Чем меньше атомов F находится в окружении С, тем меньше энергия связи. Так, для группы —CF—CF₂—CF—E_{св}=291,6 эВ, для группы —CF₂—CF—CF₂—E_{св}=289,3 эВ, для группы —CF₂—C—CF₂—E_{св}=286,3 эВ и т. д. [10]. При росте содержания Cu число групп, имеющих дефицит атомов F, возрастает, а при максимальной концентрации Cu (рис. 1, г, кривая 5) на профиле линии отчетливо разрешается компонента с m=n=k=0 при 285 эВ. Дефторирование полимера подтверждалось анализом интегральных интенсивностей линий C1s и F1s. Если в исходном полимере соотношение F:C было близким к стехиометрическому (1,9 : 1), то при содержании Cu 13,6 ат.% это соотношение падало до 1,2 : 1.

Химического связывания атомарной меди с ПТФЭ или продуктами его распада обнаружено не было. Во всей области содержания Cu профиль линий F1s и Cu2p оставался неизменным. Из-за дифференциальной зарядки уровень Cu2p был сдвинут на 0,8 эВ в большие энергии связи по сравнению с величиной, соответствующей металлической меди. Эволюция линии CuLMM была аналогичной эволюции, наблюдавшейся в системе ПЭ — Cu. Максимальный сдвиг оже-параметра из-за размерных эффектов составлял 1,1 эВ.

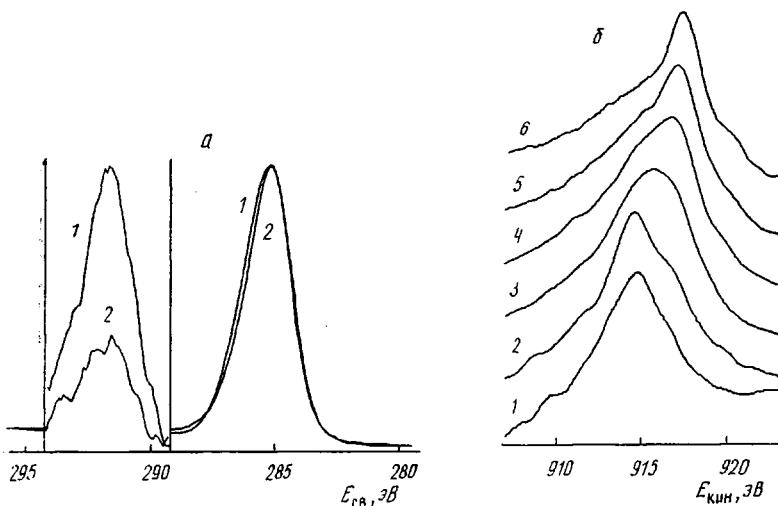


Рис. 2. Изменение линий Cu 1s (а) и Cu LMM (б) при ионном распылении меди на ПДМФО. а: 1 – исходный ПДМФО, 2 – образец с 15,1 ат.% Cu; б: 1 – 0,8; 2 – 1,5; 3 – 3,9; 4 – 5,7; 5 – 9,2; 6 – 15,1 ат.% Cu. Пояснения в тексте

По сравнению с термическим напылением ионное распыление характеризуется значительно большими энергиями распыляемых атомов. При распылении меди пучком ионов Ar с энергией 1,5 кэВ средняя кинетическая энергия атомов Cu составляет величину ~1 эВ [11], что соответствует температуре ~10⁴ К. Использование высокоэнергетических атомов металла повышает вероятность деструкции полимера и может ухудшить его диэлектрические свойства из-за проникновения металла в глубинные слои полимера.

Эволюция РФЭ-спектров ПЭ при ионном распылении меди мало отличалась от картины, наблюдавшейся при термическом напылении. Это можно было ожидать, поскольку возможные варианты деструкции ПЭ (отщепление водорода, разрыв цепей, образование межцепных связей), не приводят к сдвигу линии Cu 1s. В случае ПТФЭ изменение РФЭ-линий при ионном распылении меди также мало отличалось от картины, характерной для термического напыления: наблюдалось сильное дефторирование полимера, а признаки химического воздействия Cu с продуктами распада отсутствовали.

Воздействие ионного распыления меди на ПИ приводило к значительно более резким структурным изменениям, чем в случае термического напыления. Детально эти изменения описаны в работе [12]. Здесь же мы отметим, что деструкция ПИ под воздействием высокоэнергетических атомов Cu была в общих чертах аналогична термической деструкции, наблюдаемой при нагревании ПИ до 800 К в вакууме [7]. По мере распыления происходило значительное падение относительного содержания O и рост содержания C при почти неизменном относительном содержании N. Потеря полимером атомов O сопровождалась падением интенсивности компонент C₂ и C₃ в линии Cu 1s. Появлялись также две новые компоненты, одна из которых была, по-видимому, обусловлена частичной графитизацией полимера, а другая – разрывом связей N–C в имидном фрагменте и образованием групп $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$. В линии N 1s появились две вы-

сокоэнергетические компоненты, которые можно было отнести к связям N=C, N≡C, N–H.

В отличие от термического напыления ионное распыление затрагивало дифенилоксидный фрагмент цепи. Это подтверждено экспериментами с модельным ПДМФО, результаты которых приведены на рис. 2. На

рис. 2, а показан профиль линии C1s исходного ПДМФО (кривая 1) и образца с 15,1 ат.% Cu в поверхностных слоях (кривая 2). В увеличенном масштабе выделен сателлит «встряски», связанный с возбуждением π-электронных систем фениленовых групп. Видно резкое падение интенсивности сателлита, свидетельствующее о деструкции фениленовых циклов. Можно также заметить убытие интенсивности высокоэнергетического крыла основного пика, указывающее на разрыв связей С—О.

Заметные отличия наблюдаются и в линиях металла. Если при термическом напылении эволюция линий Cu2p и CuLMM была обусловлена только дифференциальной зарядкой и размерными эффектами, то в случае ионного распыления имеются и признаки химического связывания. Об этом можно судить по изменениям профиля линии CuLMM на рис. 2, б, которые аналогичны изменениям, наблюдаемым при термическом напылении меди на ПИ (рис. 1, б).

В целом проведенные исследования обнаруживают значительные структурные изменения, происходящие в поверхностных слоях ПТФЭ и ПИ при вакуумной металлизации. В случае ПТФЭ напыление меди приводит к дефторированию поверхности без связывания атомов Cu с продуктами распада полимера. Признаки химического связывания атомов металла наблюдаются в системе ПИ—Си, однако, как показывает количественный анализ спектров, в связывании участвует не более 5–10% имеющихся в ПИ атомов кислорода. Указанные обстоятельства являются, по-видимому, основной причиной слабой адгезии медного покрытия к ПТФЭ и ПИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyer H. M., Anderson S. G., Atanasoska L. J., Weaver J. H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. P. 30.
2. Atanasoska L. J., Anderson S. G., Meyer H. M., Lin Z., Weaver J. H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. V. 5. P. 3325.
3. Burkstrand J. M. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. V. 16. P. 363.
4. Burkstrand J. M. // Appl. Phys. Letters. 1978. V. 33. P. 387.
5. Mason M. G. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 748.
6. De Crescenzi M., Diociaiinti M., Lozzi L., Picozzi P., Santucci S., Battistoni C., Mattono G. // Surf. Sci. 1986. V. 178. P. 282.
7. Anderson S. G., Meyer H. M., Atanasoska L. J., Weaver J. H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. P. 38.
8. Ho P. S., Hahn P. O., Bartha J. W., Rblöff G. W., Le Gones F. K., Silverman B. D. // J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. 3. P. 739.
9. Бриггс Д., Сих М. П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской спектроскопии. М., 1987. 598 с.
10. Нefедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М., 1984. 256 с.
11. Фирмэнс Л., Вэнник Дж., Декейсер В. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. М., 1981. 467 с.
12. Пашунин Ю. М., Перчин А. И. // Поверхность. 1990. № 3. С. 130.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
07.08.89

Yu. M. Pashunin, A. I. Perchin

INTERACTION OF ATOMAR COPPER WITH A SURFACE
OF POLYIMIDE AND POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Summary

Evolution of the PI and PTFE surface under thermal and ionic deposition by copper has been studied by X-ray photoelectronic spectroscopy. Thermal deposition by copper onto PI is shown to be accompanied by the change of the chemical structure of the polymer near the carbonyl groups and by formation of O—Cu^I bonds. The ionic deposition results in the deep degradation of a polymer including both pyromellitimide and diphenyloxide fragments of the chain. Deposition of PTFE with copper is accompanied by defluorination of the surface layers of the polymer without chemical binding of atomar copper with decay products.