

Difusión y Adhesión de cobre en Dieléctricos Orgánicos

Maynard J. Kong Moreno

Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima 32, Perú

1. INTRODUCCIÓN

En el presente artículo se describe el comportamiento de cobre tanto dentro de un material orgánico dieléctrico como en su superficie de contacto. Tal material consiste en un polímero orgánico de baja constante dieléctrica, k , se encuentra en contacto con materiales conductores de electricidad, y se le denomina dieléctrico entre capas (ILD, *interlayer dielectric*).

En las últimas décadas se han estudiado varios polímeros para ser empleados en dispositivos microelectrónicos: poliuretanos, epóxidos, fenóxidos, siliconas, poliimidas, fluorocarbonos, polixilenos, poliésteres, polivinilos, poliestirenos, acrílicos, dialilftalatos, poliamidas, fenólicos y polisulfuros. Particularmente revisaremos aquellos polímeros que además poseen una baja constante dieléctrica en comparación con SiO_2 y otros materiales inorgánicos, lo cual los habilitan para ser empleados como dieléctricos ILD.

Los dieléctricos ILD requieren propiedades específicas en sus aplicaciones, como una alta resistencia al campo de ruptura, alta resistividad, buena adhesión a otros materiales, métodos de deposición de películas que sean compatibles con el procesamiento de circuitos integrados, así como una adecuada resistencia a la degradación térmica, a la humedad, aplicación de altos voltajes y golpes mecánicos. Se prevé que se necesitarán interconexiones de cobre con materiales de baja constante dieléctrica para tecnologías cuyas unidades tengan dimensiones del orden de 0,13 micras o menos, y donde el cobre posea una baja resistividad, alta capacidad de electromigración, y suficiente resistencia a la tensión por defectos¹.

Por todo ello, con el objeto de implementar estas estructuras de interconexión dentro de un futuro cercano, hay gran interés en conocer la interacción de cobre con

superficies de polímeros, y su difusión al interior de estos polímeros. Tales estudios son críticos para la selección de materiales dieléctricos ILD de baja constante k , y que a la vez, sean compatibles con la metalización por cobre.

El presente artículo proviene mayormente de una revisión mucho más extensa y detallada del tema, publicada por Murarka y colaboradores: S.P. Murarka, I.V. Verner, R.J. Gutmann. *Copper-fundamental mechanisms for microelectronic applications*. J. Wiley & Sons. Nueva York (2000), 337 páginas – Capítulo 6.

2. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE POLÍMEROS: RELACIÓN CON LA DIFUSIÓN DE METALES

Generalidades sobre polímeros

Las propiedades de cobre en el polímero (sistema metal-dieléctrico) dependen de una serie de propiedades químicas y físicas de este último. En cuanto a las propiedades químicas del polímero, ellas quedan determinadas principalmente por los siguientes tres factores: la estructura química del monómero, el arreglo espacial de estos monómeros y la forma de empaquetamiento de las cadenas poliméricas, y la masa molar del polímero.

El entrecruzamiento entre cadenas poliméricas proporciona mayor rigidez y reduce la anisotropía. Así, además del número de cadenas por unidad de volumen, el empaquetamiento depende también de esta disposición espacial.

El efecto de las estructuras monoméricas puede ilustrarse mediante dos polímeros de estructuras similares, pero con propiedades diferentes: fluoruro de polivinilideno –PVDF ($\text{CF}_2\text{-CF}_2$)_n, y politetrafluoroetileno – PTFE ($\text{CF}_2\text{-CH}_2$)_n. Por

ejemplo, PTFE no es soluble en solventes orgánicos, mientras que PVDF no se disuelve en solventes orgánicos polares.

La masa molar también tiene un importante efecto en las propiedades del polímero. Por ejemplo, en el proceso de formación del polimetilmetaacrilato, a temperatura ambiente el monómero se encuentra en forma líquida. Para oligómeros menores a 10 unidades, se torna en un líquido viscoso. Para más de 40 unidades, se presenta en forma de un polímero sólido. En general, al aumentar el grado de polimerización, mayor es la resistencia mecánica y la resistencia a solventes.

Dependiendo del grado de entrecruzamiento de cadenas (del orden de 10^2 a 10^5 monómeros), el material adquiere propiedades del tipo gel o de goma. Tanto la masa molar como la longitud de estas cadenas no suele ser uniforme y, por lo tanto, se obtiene más bien una distribución de masas molares según el proceso de preparación.

En cuanto a la interacción de la materia dentro del polímero, los átomos dentro de una cadena se mantienen unidos mediante fuertes enlaces covalentes, mientras que los monómeros de cadenas vecinas interactúan mediante fuerzas de van der Waals y fuerzas electrónicas de corto alcance. Generalmente los monómeros son compuestos carbonados, sin embargo, la cadena principal también puede contener átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio en su estructura.

En el caso que atañe a la difusión metálica dentro de polímeros, la estabilidad de estos depende también en gran medida de ciertos factores que usualmente no afectan a dieléctricos ILD inorgánicos. Son ejemplos de estos factores: la variación de la masa molar a través del volumen de la película; estabilidad de la configuración espacial; rotación de grupos funcionales orgánicos; cambios isoméricos (cis/trans); cristalización y espesor; entrapamiento de especies extrañas (como agua e hidrógeno).

Polímeros representativos para aplicaciones de dieléctricos ILD

Las poliimididas (PI) constituyen un importante grupo de polímeros en la tecnología electrónica moderna, y se emplean en circuitos de diversos grados de integración. Hay una diversidad de poliimididas con diferentes estructuras y propiedades, como aquellas que poseen en la estructura de su cadena principal anillos aromáticos, o los heterocíclicos, o la combinación de ambos tipos de anillos. Usualmente

muestran una gran resistencia térmica. A continuación se muestra una tabla con las estructuras de algunas poliimididas.

Tipo de poliimida	Estructura
Polimelitimida	$[-N(CO)_2C_6H_2(CO)_2N-(CH_2)_m-]_n$
Dianhídrido piromelítico-oxidianilina (PMDA-ODA)	$[-N(CO)_2C_6H_2(CO)_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-]_n$
Poliimida fluorada	$[-N(CO)_2C_6H_3-C(CF_3)_2-C_6H_3(CO)_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-]_n$
Divinilsiloxano bisbenzociclobuteno (DVS-BCB) empleado para polimerizar BCB	$C_2H_4C_6H_3-C_2H_2-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-C_2H_2-C_6H_3C_2H_4$
Poliimidasiloxano registrado como SIM™-2010	$[-N(CO)_2Ar(CO)_2N-C_6H_3(CH_3)_2-]_n[-N(CO)_2Ar(CO)_2N-]_n$ $[-Si(CH_3)_2-O-]_n[-Si(CH_3)_2-]_n$ (Ar = anillo aromático)

Un ejemplo en particular de poliimida es un poliéter aromático bastante compacto, conocido como dianhídrido piromelítico-oxidianilina (PMDA-ODA). Este polímero posee una cadena central extremadamente rígida, y una densidad de 1,42-1,44 g/cm³. La cadena puede rotar alrededor de la unión fenil-éter. El monómero posee una longitud de 1,8 nm y una masa molar de 382 g/mol. Estudios de difracción y de dispersión señalan que las cadenas de PMDA-ODA forman agregados ordenados de 2-2,5 nm de espesor, los cuales no se consideran cristalinos al no presentarse reflexiones intermoleculares nítidas². Esta alineación local de cadenas mantiene un orden esméctico a lo largo del eje de cadenas, comprendiendo a varias unidades monoméricas en un longitud de 5-6 nm. Es por eso que la morfología, en vez de combinar fases cristalinas con amorfas, aparece más bien como difusa. La estructura de este polímero depende en gran medida de la temperatura a la que se inicia la imidización³⁻⁵.

La difusión y solubilidad de cobre en polímeros, y especialmente en las poliimididas, disminuye sustancialmente en las regiones de mayor orden. Aparentemente, los agregados ordenados actúan de barreras impidiendo la difusión. La descripción cuantitativa de este fenómeno se realiza en función del grado de orden. Por ello, los cambios en la estructura del polímero frente a los tratamientos térmicos determinan tanto el mecanismo de difusión como su magnitud.

Takahashi y sus colaboradores⁵ estudiaron esta relación entre cambios estructurales en películas de poliimididas y la

difusión de «moléculas probetas» a través de películas de este polímero, al someter el sistema a cambios térmicos entre 250-400 °C. Ellos compararon películas de poliimidas PMDA-ODA *con* y *sin* orientación inicial. Al calentar las películas orientadas, éstas se ordenan progresivamente hasta llegar a los 350°C, sin que se modifique posteriormente la estructura de la película. A diferencia, las películas desorientadas muestran algunas características de cristalización a 400°C, y el grado de ordenamiento sigue aumentando con la temperatura.

Aquellas muestras que, a las temperaturas máximas señaladas, no alcancen a tiempo el equilibrio, seguirán mostrando cambios estructurales durante el proceso de difusión. De ahí la importancia de contar con estudios de medición de la difusividad (de las especies involucradas) en función del tiempo y la temperatura. Estas medidas de difusividad pueden servir como herramientas para estudiar los cambios estructurales en polímeros sometidos a tratamientos térmicos.

Durante los procesos de imidización y de polimerización se generan espacios libres dentro del material, por ejemplo, al remover agua u otros solventes durante la imidización. Estos espacios cambian significativamente la difusividad de especies a través de la película polimérica. Por ejemplo, el grupo de Russel⁶ observó espacios libres entre 5-15 nm en PMDA-ODA, los cuales representan una fracción del 0,07% del volumen total. Hay estudios que buscan controlar y reducir más aun esta formación de espacios libres.

Entre otros polímeros que se usan como dieléctricos ILD, figuran las poliimidas fluoradas que se aplican fácilmente en recubrimientos, poseen una alta estabilidad térmica (su evaporación y descomposición ocurre por encima de 450°C), retienen poca humedad, y su constante dieléctrica es baja (por ejemplo, para Teflón AF 1600 es de 1,9 a temperatura ambiente). Hay varios trabajos sobre las propiedades de estos polímeros fluorados y del uso de cobre como metal de interconexión⁷⁻¹³.

También las poliimidas que contienen silicio proporcionan bajas constantes dieléctricas, alta resistencia de ruptura dieléctrica, y resisten altas temperaturas (hasta 350 °C). Entre este grupo de poliimidas se encuentra la resina termoestable de bisbenzociclobuteno (BCB) que se forma a partir de soluciones sólidas de divinilsiloxano bisbenzociclobuteno (DVS-BCB). La polimerización de BCB

no crea productos secundarios volátiles, además de que no se desgasifica, retiene poca humedad, ofrece bajas tensiones mecánicas, sus planos tienen buenas propiedades dieléctricas, y se depositan fácilmente a temperatura ambiente por recubrimiento rotatorio (*spin coating*)¹⁴.

Una variedad de poliimidasiloxanos han sido sintetizados para una serie de aplicaciones, incluso como dieléctricos ILD. Estos materiales se forman en la reacción entre diéteres dianhídridos, diaminas orgánicas y α,ω -diaminosiloxano. El producto imidizado es soluble en solventes de poliéter. Un ejemplo de este material es un poliimidasiloxano registrado como SIM™-2010¹⁵. El contenido en peso de este material es casi de 11% en silicio y 5% en flúor. Su constante dieléctrica es baja (casi 2,7), es térmicamente estable hasta 350 °C, su resistividad óhmica es muy alta (10^{15} - 10^{16} W-cm), y su coeficiente de expansión térmica es relativamente alto (70-100 ppm/°C)¹⁴.

Otro grupo de polímeros de interés como dieléctrico ILD en la tecnología de metalización es el de parileno (PA), polímeros tipo poli-p-xilenos. Estos polímeros pueden ser depositados a vapor y con ellos se pueden alcanzar revestimientos de topología compleja.

Los parilenos (PA) ofrecen ciertas ventajas sobre las poliimidas (PI): Poseen una constante dieléctrica menor, requieren menores temperaturas de deposición, y menores tensiones mecánicas al depositarse.

El parileno PA-n exhibe la estructura básica de este tipo de polímero. En la siguiente tabla se muestran también otras estructuras de parilenos.

Tipo de parileno	Estructura
PA tipo n	$[-CH_2-C_6H_4-CH_2-]_n$
PA tipo c	$[-CH_2-C_6H_3Cl-CH_2-]_n$
PA tipo d	$[-CH_2-C_6H_2Cl_2-CH_2-]_n$
PA tipo e	$[-CH_2-C_6H_3(CH_2CH_3)-CH_2-]_n$
PA tipo f	$[-CF_2-C_6H_4-CF_2-]_n$

Los parilenos poseen bajas temperaturas de transformación vítrea (T_g) y, dependiendo de las condiciones de deposición y su historial térmico en el procesamiento, suelen presentar varias fases^{16,17}. Así, por ejemplo, el parileno PA-n presenta un cambio de fase a 230 °C (de fase α a β_1) y transiciones reversibles a 285 °C (entre fase β_1 y β_2). A mayor temperatura, surgen mezclas de varias fases¹⁸.

Este tipo de polímero se cristaliza parcialmente. La extensión de cadenas cristalinas de parileno se limita usualmente por debajo de micras; las cadenas suelen encontrarse uniforme y aleatoriamente dispersas entre fases amorfas. Es por ello que estos polímeros poseen regiones en que las cadenas poliméricas están alineadas paralelamente entre sí. También es común que cada cadena pertenezca simultáneamente a varios cristales. Este factor puede conducir a tensiones mecánicas durante el crecimiento del cristal, y generalmente impide una cristalización completa del material. Mediante un adecuado control en el método de preparación (velocidad de deposición, presión, temperatura, etc.) se puede controlar la proporción de las zonas cristalinas frente a las amorfas. Los cristalitas suelen crecer lateralmente.

Respecto al proceso de difusión, se puede considerar a los microcristalitos del polímero como islas impermeables dentro de un medio amorfo, continuo y permeable. Los átomos que ingresan por difusión, muestran coeficientes de difusión mucho más bajos en fases poliméricas cristalinas que en los respectivos medios amorfos. Es de esperarse que, durante el procesamiento térmico, el átomo entrante no se difundirá de manera uniforme. En la fase amorfa, las propiedades viscoelásticas y de difusión dependerán en gran medida del volumen libre del que se dispone. En el caso de parileno, este tipo de estudio es difícil al no contarse con suficientes datos experimentales sobre distribución de espacios libres dentro del polímero. Es precisamente este tipo de información, sobre distribución no uniforme o estratificada de espacios libres que se alternan con microcristalitos, el que permite predecir importantes propiedades físicas de los polímeros, como es el caso de los cambios observados en la dureza de películas poliméricas de PA-n, conforme se analiza desde su superficie hacia capas más internas del material¹⁹.

Teorías de difusión en polímeros

Se puede clasificar las diversas teorías formuladas para describir la difusión de especies en polímeros entre modelos moleculares o los de volumen libre²⁰⁻²².

Los modelos moleculares se basan en movimientos específicos y relativos entre la molécula que se difunde y las cadenas poliméricas, así como en las fuerzas intermoleculares que participan en este tipo de sistema. Como resultado del movimiento aleatorio de segmentos de estas cadenas, por encima de la temperatura de transformación vítrea (T_g) las

especies difusoras se alojan en cavidades de tamaño apropiado en la matriz polimérica. En ocasiones, las colisiones entre estas cadenas le permite a la especie difusora alcanzar suficiente energía térmica como para saltar a huecos de la zona libre. En estas teorías de activación térmica, el coeficiente de difusión muestra un comportamiento tipo Arrhenius²⁰. También hay modelos donde la energía de activación depende de la temperatura, y se basan en modelos teórico-experimentales de pequeñas moléculas gaseosas que se difunden en el polímero. En estos modelos, las gráficas de Arrhenius son casi lineales en un amplio intervalo de temperatura.

En la difusión de moléculas más grandes, las gráficas de Arrhenius dejan de ser lineales^{23, 24}, y su descripción es más apropiada a partir de modelos que se basan en el volumen libre. En estos modelos, y para una temperatura T determinada, el volumen libre específico (V_{libre}^*) se define como la diferencia entre el volumen específico total (V_T^*) a esta temperatura T y el volumen específico libre a cero Kelvin (V_{cero}^*):

$$V_{\text{libre}}^* = V_T^* - V_{\text{cero}}^*$$

El parámetro V_{libre}^* refleja el grado de expansión homogénea del material (debido a incrementos en la amplitud de vibraciones no armónicas) al aumentar la temperatura. Este volumen se distribuye uniformemente entre las moléculas, y se denomina volumen libre intersticial (V_{LI}^*).

Simultáneamente a este proceso de expansión homogénea, surgen huecos que se distribuyen de manera discontinua a lo largo del polímero, y sin mayor cambio en la energía del sistema. Este proceso determina también un espacio libre para los huecos (V_{LH}^*). Así, el volumen libre proviene del aporte de ambos procesos simultáneos:

$$V_{\text{libre}}^* = V_{\text{LI}}^* + V_{\text{LH}}^*$$

En estos modelos de difusión (sean moleculares o de espacio libre), se describe el desplazamiento de las moléculas de soluto en función de su acoplamiento a la matriz.

Un ejemplo de expresión que describe este tipo de acoplamiento en la difusión es la que usan Vrentas y Duda²⁴:

$$D = D_{\text{os}} \exp(-g r V^* / V_{\text{libre}}^*) \exp(-E^* / k_B T)$$

Aquí, g es una constante geométrica que depende de la configuración de la matriz.

E^* es la energía de activación a la difusión. V^* representa el volumen del que disponen los monómeros de la cadena polimérica para saltar de una posición a otra. La constante r es de origen geométrico y corresponde al acoplamiento del volumen de un soluto con el volumen V^* .

Vrentas y Duda también proponen un modelo²⁴ donde el volumen libre aumenta linealmente con la temperatura en un rango cercano a la temperatura de transformación vítrea, T_g :²⁵:

$$V_{\text{libre}}^*(T) = V_{\text{libre}}^*(T_g) + a_f V_m^*(T - T_g)$$

En esta expresión, a_f es un coeficiente de expansión térmica media, en tanto que V_m^* representa al volumen medio molar sobre cierto rango de temperatura. Al remplazar esta expresión del volumen libre en la ecuación anterior para la constante de difusión, se obtiene la ecuación de Williams-Lander-Ferry para la difusión en polímeros:

$$\ln [D(T) / D(T_g)] = A(T - T_g) / (B + T - T_g)$$

Las constantes A y B están en función de parámetros descritos anteriormente: g , r , a_f , $V_m^*(T_g)$ y $V_{\text{libre}}^*(T_g)$.

El modelo de Vrentas y Duda también ha sido aplicado a polímeros vítreos. Aquí se asume que, a temperaturas por encima de T_g , el polímero se encuentra en estado de equilibrio, mientras que a temperaturas inferiores a T_g , el sistema se distancia de este estado.

Las tensiones mecánicas también influyen en el proceso de difusión. Aquellos sistemas donde existe una gran diferencia entre los coeficientes térmicos de expansión (del sustrato polimérico y de la película depositada encima) están sujetos a tensiones térmicas. Aparte se surgen más tensiones al encogerse la película durante la etapa de curado. Sin embargo, la magnitud de estas tensiones son relativamente bajas, especialmente cerca a las temperaturas de curado como 400°C²⁶, de modo que se puede despreciar la influencia estas tensiones sobre el proceso de difusión.

La difusión metálica en general (y particularmente de cobre) en polímeros requiere de modelos muy específicos para la descripción del proceso, y actualmente existen pocos modelos satisfactorios que expliquen la relación entre la estructura del polímero y la difusividad del metal. A

continuación se presentan algunas características de estos modelos, los cuales se basan a su vez en el modelo del volumen libre.

3. DIFUSIÓN DE COBRE EN POLÍMEROS

La difusión de cobre dentro del polímero puede deteriorar seriamente las propiedades dieléctricas y aislantes de los materiales dieléctricos ILD. Aun trazas de cobre pueden afectar los valores de resistencia eléctrica, capacitancia, corriente de drenaje, campo de ruptura, etc.). Tales cambios ocurren si la especie que se difunde se ioniza. Al introducirse iones y electrones dentro del polímero, surgen niveles intermedios en la brecha energética del aislante. De ahí la importancia de conocer los efectos que la difusión de cobre pueda tener sobre las propiedades eléctricas del polímero.

Estas propiedades se suelen caracterizar mediante pruebas de medición de carga-voltaje, corriente-voltaje, carga-tiempo, corriente-tiempo, constante dieléctrica, etc. Tales pruebas también se realizan bajo estados que simulan las condiciones a las que el sistema polimérico estará expuesto: como altas temperaturas y humedad. La mayoría de estas pruebas eléctricas se realizan dentro de un dispositivo donde entran en contacto los siguientes materiales: metal / aislante / semiconductor. En este arreglo, el polímero es el aislante y va en posición intermedia; como semiconductor suele emplearse óxido de silicio. En el caso de mediciones de corriente eléctrica (corriente-voltaje o corriente-tiempo), se requieren contactos entre metal / aislante / metal.

Una forma de minimizar estos efectos (de la difusión de cobre sobre el cambio de propiedades eléctricas del polímero) es añadir metales reactivos como Cr, Ti, Ta o aleaciones que promuevan la adhesión de cobre y actúen como barreras a la difusión de cobre. Para un adecuado control de este fenómeno se necesita conocer el mecanismo de transporte de cobre en los polímeros, que a su vez requiere de mediciones de la difusión bajo varias condiciones.

Mediante estudios por espectroscopías de fotoemisión ultravioleta (UPS) y de rayos X (XPS), se ha podido estudiar la reactividad de cobre (y otros metales) dentro de los polímeros^{27,28}. En estos estudios se concluye que Cr y Ti interactúan fuertemente con el polímero, Al y Ni interactúan medianamente, y que Ag y Cu lo hacen débilmente. Ello se constata al observar que, en los espectros de fotoemisión, la

intensidad correspondiente a los niveles internos del cobre disminuye significativamente con los tratamientos térmicos. Ello se debe a la difusión de cobre dentro del polímero.

Metales con baja reactividad, debido a su alta energía de cohesión²⁹, tienden a formar agregados aislados (islas) sobre la superficie del polímero. Sin embargo, por encima de la llamada *temperatura de ablandamiento*, partículas metálicas ingresan al sustrato del polímero y completan su estado de agregación. La fuerza motriz de este fenómeno es nuevamente la energía de cohesión del metal, cuya energía de superficie (σ_{metal}) supera y compensa a la del polímero ($\sigma_{\text{polímero}}$) y a la de la interfaz entre estos materiales ($\sigma_{\text{metal-polímero}}$): $\sigma_{\text{metal}} > \sigma_{\text{polímero}} + \sigma_{\text{metal-polímero}}$

Por debajo de la temperatura de transformación vítrea (T_g) del polímero interviene también la tensión del agregado metálico que se forma dentro de la matriz polimérica. Por ejemplo, los espacios vacíos creados en el proceso de imidización, ocupan casi el mismo volumen que los agregados metálicos, y actúan como centros que alivian la tensión por parte de estos agregados. Además, al irse llenando los espacios vacíos se reduce la energía superficial del polímero. Ello contribuya más aun a favorecer la agregación metálica dentro del polímero respecto a la superficie de contacto polímero-metal.

Los estudios de deposición de vapor de metal a bajas velocidades y altas temperaturas, empleando metales marcados isotópicamente (^{67}Cu y ^{110}Ag), muestran que la agregación metálica en la matriz polimérica se forma a partir de la migración de átomos u oligómeros del metal que provienen de la superficie polímero-metal, y que no se trata de la difusión entera del agregado desde la superficie a la matriz³⁰.

En cuanto a la cinética de la difusión, al combinar estudios de análisis del perfil a través de capas del polímero con métodos donde haces iónicos remueven estas capas (*ion beam sputtering* – *IBS*), se ha identificado dos etapas de la difusión: un inicio corto y abrupto donde ocurre una gran desviación de la ley de Fick, y posteriormente una larga etapa que sigue el modelo de Fick: estos resultados experimentales han sido explicados como una primera etapa de difusión interfacial, donde sucede la agregación metálica en la superficie del polímero; luego, la siguiente etapa se caracteriza por la difusión atómica hacia el sustrato del polímero, lugar donde se completa la agregación metálica.

Esta justificación fue corroborada mediante cálculos teóricos por simulación de Monte Carlo, empleando como variables los parámetros de difusión determinados experimentalmente³¹. Los procesos combinados de agregación y difusión en la matriz polimérica dependen de muchas variables, como la temperatura y velocidad de deposición del metal, composición y estructura de la superficie polimérica, etc. Así mismo, se espera que los estudios por simulación permitirá facilitar el diseño experimental, proporcionando parámetros óptimos para tantas variables experimentales, se podrá mejorar los actuales modelos teóricos acerca del proceso, y se podrá predecir muchos resultados experimentales.

También se ha estudiado la difusión de Cu y Ag en función de la temperatura³². Al analizar la relación de Arrhenius (en gráficas de $\ln D$ vs. $1/T$) aparecen regiones lineales respecto al inverso de temperatura, con distintas pendientes, y regiones con curvas convexas de transición entre las anteriores. Las regiones de transición se asocian con temperaturas cercanas la de la transformación vítrea (T_g). Comparando entre Cu y Ag, por poseer mayor tamaño, la plata se difunde más lentamente. La región curva para Ag es también mucho más convexa que aquella para Cu.

Se ha observado también que polímeros con estructura química similar, pero con diferencias en su morfología, muestran diferencias en cuanto al grado de difusión de cobre. Por ello, la difusión de cobre (como la de otros metales que interactúan débilmente con el polímero) puede funcionar como una probeta para estudiar los aspectos morfológicos y dinámicos de polímeros, particularmente en el caso de polímeros que experimentan cambios de fase con la temperatura.

Así por ejemplo, se ha estudiado el sistema de cobre en parileno PA-n. Al depositar cobre a temperatura ambiente mediante cierta técnica de impacto por haces iónicos (*partially ionized beam* – *PIB*), se logró formar películas de 200 nm del metal. Luego, el sistema Cu/PA-n fue calentado a 350°C y 390°C. La difusión de cobre en este polímero es detectable recién a partir de los 300°C, y el proceso se hace más rápido al aumentar la temperatura. En este sistema, la transformación entre las fases a y b del polímero no depende de la difusión de cobre, y viceversa: la difusión de cobre tampoco afecta la transformación entre estas fases. En el caso de la fase a del polímero PA-n, aun al someter el sistema a calentamientos prolongados (más de 6 horas) a 300°C, no se

aprecia la difusión de cobre. También se han realizado estudios similares con depósitos de plata y aluminio sobre parileno PA-n¹⁸.

Los estudios de difusión de cobre en poliimididas PI son comparables a los del sistema del parileno PA-n. En ambos casos, el perfil de distribución de cobre en el polímero es de muy baja concentración, pero logra propagarse internamente a capas muy profundas dentro de la matriz polimérica. Una diferencia interesante entre ambos sistemas poliméricos es que, en el parileno PA-n, la constante de difusión y la temperatura se ajustan al modelo lineal de Arrhenius ($\ln D$ vs $1/T$). Las poliimididas, en cambio, tienden a mostrar desviaciones respecto a esta linealidad³⁴.

A continuación se comparan algunos valores de constante de difusión para diferentes sistemas³⁴:

Sistema metal/polímero	Constante de difusión, D (cm ² /s)	Temperatura del proceso, T (°C)
Cu / PA-n	6×10^{-14}	400
Al / PA-n	4×10^{-14}	300
Cu / PA-f	$0,2 \times 10^{-14}$	300

Otra observación muy importante³³, en cuanto a la influencia de la morfología y método de deposición sobre la difusión metálica, es que al aumentar la energía del haz iónico durante el proceso de deposición de cobre por la técnica PIB, la difusión se retardaba. Esta disminución en la constante de difusión puede explicarse mediante dos factores estrechamente ligados:

- 1) Que al aumentar la energía de radiación iónica las capas del polímero próximas a la superficie se hayan deformado tanto, que este medio amorfo actúa como un gran sumidero, capturando a la mayor parte de los átomos metálicos que se difunden.
- 2) En la superficie del polímero se deben haber disociados tantos enlaces químicos que los átomos involucrados se han vuelto sumamente reactivos, y por lo tanto interactuarán fuertemente con los átomos de cobre. Así, el metal será retenido en la proximidad de la superficie y se impide su difusión hacia la porción interna del polímero.

En cuanto a los haces iónicos que se emplean en este tipo de deposición, llegan a impactar con energías del orden de 2-

3 keV, y las capas del polímero deteriorado abarcan una extensión de casi 100 nm.

LA SUPERFICIE COBRE/POLÍMERO Y LA ADHESIÓN DE COBRE A POLÍMEROS

La estructura de la superficie determina muchas propiedades de esta interfaz de contacto entre un sustrato polimérico y el cobre depositado encima, especialmente la fuerza de adhesión de la película metálica. Para el cobre, esta adhesión suele ser débil, pero se puede lograr reforzarla tratando inicialmente la superficie con un plasma, o introduciendo una capa intermedia de adhesión (con Cr, Ti, Ta, o aleaciones tales como TiN y TaN).

En aquellos dispositivos donde se interconectan varios polímeros dieléctricos, aparecen dos tipos de superficies: de metal sobre polímero y de polímero sobre metal. Las reacciones para formar tales superficies son de distinta naturaleza. En el primer caso, un metal que se encuentra en fase vapor se deposita sobre el sustrato polimérico totalmente curado (por ejemplo, cobre sobre una poliimida). En el segundo caso, ocurre una reacción de polimerización (por ejemplo, formación de un ácido poliámico) sobre la superficie metálica.

Los estudios por espectroscopías electrónicas de fotoemisión por rayos X (XPS)³⁵ muestran que, al exponer un polímero a cierto gas metálico a ser depositado por evaporación o abrasión, la reactividad del metal determina cómo serán los enlaces en la superficie polimérica y, por lo tanto, el grado de adhesión del metal al polímero. Así, por ejemplo, al exponer poliimida a gas de Cr, este metal resulta ser tan reactivo que logra romper los enlaces carbonílicos de la superficie polimérica, y el metal logra establecer un enlace químico con la superficie. Una película formada de esta manera logra adherirse fuertemente al polímero. En cambio, el gas de Cu tiene una reactividad tan baja que no modifica a este enlace carbonílico ni a ningún otro enlace sobre la superficie polimérica. Comparando con Cr, la adhesión de la película de Cu sobre el polímero será muy pobre. Aparte del enlace químico, pueden haber otros factores que influyan sobre la adhesión de películas metálicas sobre el polímero, como la tensión mecánica entre película y sustrato.

A continuación se señalan los valores de esfuerzo de adhesión en algunas superficies³⁶. Este parámetro es de uso

extensivo en la microelectrónica, aunque no es realmente una energía interfacial verdadera. En la prueba se cuantifica el esfuerzo necesario para exfoliar capas de la película adherida.

Esfuerzo de adhesión en (g/nm)				
Superficie	Au	Cu	Ni	Cr
Metal sobre poliimida	0	5	16	42
Poliimida sobre metal	31	73	86	117

Las reacciones químicas en superficies desempeñan una función determinante en la deposición de polímeros sobre metales. Se han estudiado reacciones donde el ácido poliámico forma un complejo con el metal^{36,37}. Tan pronto se cura el ácido poliámico, precipitan partículas de óxido metálico sobre la poliimida. Lo mismo sucede con todo ácido poliámico con grupos -OH. En el caso de superficies de cobre, se forma un complejo poliámico-cobre sobre la superficie del metal. Esta sal compleja se difunde hacia el medio líquido que contiene al ácido poliámico. El complejo luego precipita en forma de óxido de cobre sobre la poliimida.

La adhesión de la película depositada depende en gran medida de la estabilidad de la superficie. Cambios debidos a la difusión o precipitación pueden destruir la adhesión entre película y sustrato. Comparando los dos tipos de superficies, las capas más externas de Cu/PI (cobre sobre poliimida) contienen defectos de Cu originados por tratamientos térmicos, así como por la difusión de Cu en la matriz del polímero. Sin embargo, estos defectos son de corto alcance, y se extienden a unos 10-20 nm, sin afectar las propiedades del polímero (a menos que ocurra una fuerte agregación metálica). Por el contrario, en sistemas de PI/Cu suelen dispersarse partículas de óxido de cobre muy dentro de la matriz polimérica, lo cual puede afectar algunas de sus propiedades. A continuación se muestran algunos cambios en las propiedades de poliimida al formarse estos óxidos de cobre en su matriz³⁵:

Propiedad	En presencia de óxido de cobre	En ausencia de óxido de cobre
Esfuerzo de tensión	12,16 kpsi	6,02 kpsi
Porcentaje de elongación	42,6%	85%
Constante dieléctrica	5,9	3,5

En cuanto a las propiedades eléctricas, se observa que las partículas de óxido de cobre aumentan la constante dieléctrica del aislante polimérico. Este efecto del óxido también se observa en sistemas inorgánicos como Cu/Si.

Se ha estudiado la función del oxígeno en la adhesión de poliimida sobre metales³⁸, entrecruzando poliimidadas de PMDA y BPDA sobre diferentes superficies metálicas (Cu, Cr, Ni, Co, Co/Ni y Cu/Co) en atmósfera de nitrógeno. Al calentar el sistema en esta atmósfera, no se observan cambios importantes en el esfuerzo de adhesión. Sin embargo, al calentar el mismo sistema en presencia de aire, la superficie experimenta una gran degradación y la adhesión del polímero es muy pobre. Esta disminución en la adhesión se explica en términos de una degradación oxidativa del polímero que es catalizada por la superficie metálica. Los productos detectados en esta degradación son CO₂, CO y sales de carboxilato de cobre. Tales estudios fueron realizados mediante espectrometría infrarroja (FTIR) y espectroscopía electrónica XPS, junto con mediciones del espesor de la película polimérica.

En los mismos estudios se compararon también las velocidades de degradación, se analizó el efecto de reducir el espesor inicial del polímero, y se demostró que la velocidad de degradación depende en gran medida de la etapa de difusión de O₂ a través de la película polimérica.

Los cambios en las propiedades de adhesión son mucho más significativos en superficies de cobre sobre polímero (que en superficies del polímero sobre cobre). Ello se debe a que cobre interactúa muy débilmente con el polímero, y la adhesión de la película metálica depende más bien de la estructura inicial de la superficie y su actividad química, es decir, de su capacidad de acomodar capas de cobre mediante alguna interacción (química o física) o debido a tensiones mecánicas entre las capas del metal y del polímero.

Con el fin de obtener superficies poliméricas reactivas y de estructura más adecuada para alojar las capas de cobre, Kim y colaboradores emplearon diferentes métodos para preparar esta superficie polimérica¹⁰. En la siguiente tabla se resumen los resultados y conclusiones de estos estudios:

Método de tratamiento	Procedimiento	Resultados
1) Bombardeo iónico con O ₂ ⁺	Se usó un flujo de 3x10 ¹⁴ iones/cm ² y con una energía de 500 eV. El bombardeo duró menos de 5 min.	La adhesión aumenta con el tiempo de bombardeo, y el esfuerzo de adhesión aumenta de 1-2 g/nm (sin tratamiento) a 53 g/nm (por bombardeo). Se obtienen resultados similares al bombardear con iones inertes como Ar ⁺ . El bombardeo produce muchos sitios activos de enlaces rotos, que requieren formar nuevos enlaces químicos. Ello se manifiesta en un aumento de la rugosidad de la superficie.
2) Irradiación UV	Se empleó un láser de excímeros a 248 nm.	El esfuerzo de adhesión aumenta hasta 16 g/nm, por lo que el método de irradiación es menos eficiente que el de bombardeo iónico. En este método se modifica químicamente la superficie y se introducen algunos defectos por vacancia. Es aquí donde podría alojarse el cobre depositado.
3) Tratamiento térmico	Luego de la deposición metálica, la muestra fue calentada por 1 hora a: 300, 350, 375, 400 y 450 °C.	El esfuerzo de adhesión logra aumentar hasta 35 g/nm. El mecanismo de acondicionamiento térmico de la superficie es mucho más complejo en comparación con los métodos de bombardeo iónico o irradiación UV. A diferencia de estos métodos, la superficie no se vuelve más rugosa, sino que más bien se vuelve más cristalina. Se cree que el polímero se somete a etapas de fusión y cristalización, y estas condiciones de temperatura permiten la formación de enlaces entre cobre y carbono, intensificándose así la adhesión del metal al sustrato polimérico.

CONCLUSIONES

En esta reseña se muestran estudios sobre polímeros orgánicos empleados por su baja constante dieléctrica en dispositivos microelectrónicos. Entre estos polímeros figuran las poliimidas y parilenos. En base a modelos de difusión sobre el volumen libre, estudios de la superficie sistema Cu/polímero en tratamientos térmicos, y estudios de mecanismo de difusión de isótopos metálicos en el polímero, se busca comprender mejor la interacción del cobre con el material orgánico, y ya se han alcanzado importantes resultados al respecto.

Puesto que los materiales dieléctricos entran en contacto con al menos dos conductores metálicos, es importante conocer los factores que permiten la adhesión del polímero sobre cobre, y luego de cobre sobre el polímero. Se revisan aquí algunos estudios sobre ambos tipos de superficie. En el primer caso (polímero sobre cobre), es importante minimizar la oxidación del polímero, proceso que puede ser catalizado por el metal. En el segundo tipo de superficie (cobre sobre polímero) es determinante la estructura y reactividad de la superficie del polímero. Estas propiedades se pueden modificar térmicamente y mediante bombardeo iónico.

REFERENCES

- Semiconductor Industry Association (SIA). *The National Technology Roadmap for Semiconductors*. San Jose (CA), 1997.
- Bessonov, M.I.; Koton, M.M.; Dudryavtsev, V.V.; Laius, L.A. *Polyimides: Thermally Stable Polymers*. Consultant Bureau. Nueva York – Londres, 1987.
- Russel, T.P. *IBM Res. Rep.* RJ5032, 1986.
- Russel, T.P.; Gugger, H.; Swalen, J.D. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1983**, *21*, 1745.
- Takahashi, N.; Yoon, D.Y.; Parrish, W. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2583.
- Russel, T.P. *Polymer Engng. Sci.* **1984**, *24*, 345.
- Chen, S.T.; Yang, C.H.; Faupel, F.; Ho, P.S. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 6695.
- Tagaki, T. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1984**, *27*, 415.
- Chang, C.-A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 1236.
- Kim, Y.-K.; Chang, C.-A.; Schrott, A.G.; Andreshak, J.; Cali, M. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1989**, *153*, 279.
- Resnick, P.R. *Poly. Prepr.* **1990**, *31*, 312.
- Jiang, W.; Norton, M.G.; Dickinson, J.T. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, *304*, 97.
- Wu, P.K.; Yang, G.-R.; Lu, T.-M. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 508.
- Wong, C.P. *Polymers of Electronic and Photonic Applications*. Academic Press: Nueva York, 1993.
- Sun, F. Tesis doctoral (Ph.D.) recibida en Rensselaer Polytechnic Institute: Troy (NY), 1989. [Nota: SIM™-2010 es la marca comercial del material registrado por Occidental Chemical Co., Buffalo (NY)].
- You, L.; Yang, G.-R.; Lang, C.-I.; Wu, P.; Moore, J.A.; McDonald, J.F.; Lu, T.-M. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, *282*, 593.
- Dabral, S.; Zhang, Y.; Wu, X.-M.; You, L.; Lang, C.-I. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1988**, *A6*, 9.
- Yang, G.-R.; Dabral, S.; You, L.; McDonald, J.F.; Lu, T.-M.; Bakhr, H. *J. Electronic. Mater.* **1990**, *20*, 571.
- Zhang, X.; Chiang, C.; Dabral, S.; Wang, B. *Proc. of 1995 DUMIC Conf.*: 1995, 290.
- Crank, J.; Park, G.S. *Diffusion in Polymers*. Academic Press: Londres – Nueva York, 1968.
- Frisch, H.L.; Stern, S.A. *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **1983**, *11*, 123.
- Pace, R.J.; Daytner, A. *J. Polym. Sci. Polym. Engng.* **1980**, *20*, 51.
- Enrlich, D.; Sillescu, H. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1600.
- Vrentas, J.S.; Duda, J.L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 2325.
- Ferry, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley (3ra edición): Nueva York, 1980.
- Chang, C.-A.; Baglin, J.E.E.; Schrott, A.G.; Lin, K.C. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 103.
- Ho, P.S.; Haight, R.; White, R.C.; Silverman, B.D.; Faupel, F. *Fundamentals of Adhesion*. Editor: Lee, L.H. Plenum: Nueva York, 1991.
- Kowalczyk, S.P. *Metallization of Polymers*. Editores: E. Sacher, J. Pireaux, S.P. Kowalczyk. ACS Symp. Ser. No.440, 1990, 10.
- Wetzel, J.T.; Smith, D.A.; Appleby-Moughham, G. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1985**, *40*, 271.

30. Kovacs, G.J.; Vincett, P.S. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *90*, 335.
31. Faupel, F.; Guta, D.; Silverman, B.D., Ho, P.S. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 357.
32. Faupel, F. *Phys. Status Sol. (a)* **1992**, *134*, 9.
33. Dabral, S.; Yang, G.-R.; Bakhru, H.; Lu, T.-M. MacDonald, J.F. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1992**, *A10*, 916.
34. Dabral, S.; Zhang, X.; Wang, B.; Yang, G.-R.; Lu, T.-M.; MacDonald, J.F. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *381*, 205.
35. Kim, J.; Kowalczyk, S.P.; Kim, Y.H.; Chou, N.J.; Oh, T.S. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *167*, 137.
36. Kim, J.H.; Walker, G.F.; Kim, J.; Park, J. *J. Adhesion Sci. Technol.* **1987**, *1*, 331.
37. Kim, J.H.; Kim, J.; Walker, G.F.; Feger, C.; Kowalczyk, S.P. *J. Adhesion Sci. Technol.* **1988**, *2*, 95.
38. Shih, D.-Y.; Klymko, N.; Filsch, R.; Paraszczak, J.; Nunes, S. *J. Vac. Sci. Technol.* **1991**, *A9*, 2963.