

Физическая аппаратура и ее элементная база

УДК 621.382:537.525

Плазмохимические обработки полиимидных "жертвенных" слоев в технологии микроболометров

А. А. Жуков, С. А. Жукова, Ю. С. Четверов
ЦНИИ "ЦИКЛОН", Москва, Россия,

П. Г. Бабаевский
"МАТИ" — РГТУ им. К. Э. Циолковского, Москва, Россия

Проанализированы способы и применение плазмохимических обработок тонких полиимидных (ПИ) покрытий, используемых в качестве "жертвенных" слоев в технологии микроболометров. Обобщены физико-химические эффекты и закономерности поверхностной плазменной и химической обработок ПИ-слоев, их анизотропного травления с заданными углами наклона стенок и травления из зазора. Выявленные закономерности позволили оптимизировать режимы плазмохимических обработок ПИ-слоев при изготовлении микроболометрических матриц форматов 2×48, 160×120 и 320×240 пикселей.

В производстве микроболометрических матриц, обеспечивающем воспроизводимое получение элементов с геометрическими размерами, соответствующими топологическим нормам 2 мкм, используются тонкие (толщиной порядка 2–3 мкм) ПИ "жертвенные" слои (рис. 1), которые на начальных стадиях технологического процесса выполняют роль планаризирующего покрытия на подложке с мультиплексором и несущей поверхности для формирования микромостиковой структуры на основе нитрида кремния, а на конечной стадии удаляются с формированием резонансной полости микроболометра [1, 2]. Применение ПИ-покрытий в качестве "жертвенных" слоев обусловлено их более высокими в сравнении с другими аналогичными материалами термостойкостью и технологичностью, а также легкостью плазменной и химической модификации, поверхностного и объемного плазменного травления [3]. Кратковременная плазменная обработка поверхности ПИ-покрытий в сочетании с последующей химической обработкой используется для уменьшения толщины слоя и для модификации его структуры и свойств перед напылением слоя нитрида кремния, необходимой для обеспечения высокой адгезии на межфазной границе, сохраняющейся при жидкостных обработках, и равномерного последующего вытравливания "жертвенного" слоя с минимальными остаточными напряжениями в мостиковой структуре микроболометра. Глубинное плазменное травление ПИ "жертвенных" слоев используется для получения контактных окон с положительным (меньше 90°)

углом наклона их профиля для предотвращения возможного утонения проводников, соединяющих балку мостиковой структуры микроболометра с контактной площадкой, для получения разделительных канавок со строго вертикальными стенками и для равномерного удаления с достаточно большой скоростью остатков "жертвенного" слоя из зазора между подложкой и микромостиковой структурой.

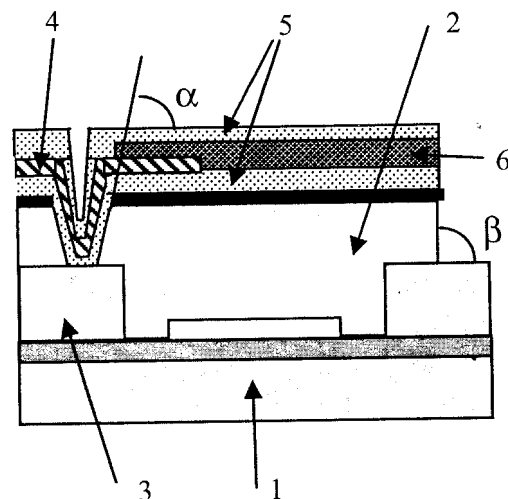


Рис. 1. Схема мостиковой структуры микроболометра перед травлением "жертвенного" слоя из зазора:

1 — подложка с мультиплексором; 2 — ПИ "жертвенный" слой; 3 — Al контактная площадка; 4–6 — микромостиковая структура: 4 — слой проводника-нихрома, 5 и 6 — слои нитрида кремния и VOx , соответственно; углы травления в полиимиде при формировании контактных окон (α) и разделительных канавок (β)

Нами с использованием трех типов ароматических ПИ-слоев, различающихся жесткостью звеньев ангидридных и аминных компонентов и синтезируемых в лабораторных условиях путем центрифугирования, сушки и термоимидизации растворов полиамидокислот (ПАК) при различных режимах, а также большого набора физических и химических методов проводятся систематические модельные и натурные исследования эффектов и закономерностей различных способов и условий плазменных и химических обработок тонких ПИ-покрытий и пленок:

- кратковременной плазменной обработки поверхностей в целях модификации их структуры и свойств в сочетании с химической модификацией гексаметилдисилазаном (ГМДС);
- плазменного травления в них отверстий (окон) и разделительных канавок и вытравливания их из зазора между кремниевой подложкой и сформированным слоем нитрида кремния. Выявленные закономерности позволяют выбирать способы и оптимизировать режимы плазменных и химических обработок полиимидных "жертвенных" слоев при изготовлении микрогеометрических матриц.

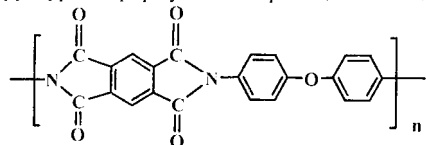
диметилацетамиде с концентрацией сухого остатка 12 мас.% и характеристической вязкостью 150 см³/г на окисленной поверхности кремния в течение 35—40 с при частоте вращения ротора центрифуги 1000—4000 об/мин с последующей сушкой покрытия при 353—373 К в течение 30 мин и имидизацией при варьируемой температуре с точностью регулирования температуры ± 5 К в течение заданного времени. Пленки получали отделением покрытий от окисленной поверхности кремния. Химическую модификацию ПИ-покрытий и пленок проводили обработкой в парах кипящего ГМДС после их плазменной обработки. Диффузию и проницаемость паров кипящего ГМДС в тонких слоях ПИ-покрытий при их химической модификации исследовали на пленках. Сорбцию паров воды исследовали на покрытиях, нанесенных на поверхность плоских микродиэлектрических датчиков, рассчитывая коэффициенты диффузии по начальным и конечным участкам кривых кинетики сорбции.

Эффекты и закономерности плазменной обработки и изотропного поверхностного и анизотропного глубинного травления немодифицированных и модифицированных обработкой в

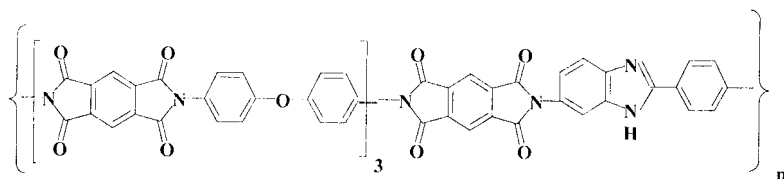
Химическое строение ароматических полиимидов для "жертвенных" слоев

Структурная формула повторяющихся звеньев

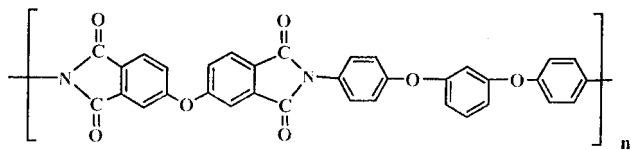
Сокращенное название



ПМДА-ОДА



ПМДА-ОДА-М



ДАДФО-Р

Ниже коротко обобщены как описанные ранее [4—7], так и новые результаты этих исследований и показана эффективность их использования в прикладных целях.

Эффекты и закономерности плазменной и химической модификации ПИ "жертвенных" слоев перед нанесением слоя нитрида кремния

Объектами исследований служили тонкие (толщиной порядка 2—3 мкм) покрытия и пленки ароматических ПИ, химическое строение которых см. выше. Покрытия получали центрифугированием исходных растворов ПАК в

парах кипящего ГМДС ПИ-покрытий исследовали с использованием ВЧ-плазмы тлеющего разряда (частота генератора 13,56 МГц) при варьируемой мощности разряда 150—600 Вт, силе тока 1,5—6 А и давлении плазмообразующего газа 0,35—0,75 мм рт. ст. в реакторах установок "Плазма-600 Т" и Technics-500. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух, азот, аргон или кислород. Анизотропное глубинное травление исследовали с использованием установки для травления диэлектриков в условиях ЭЦР-разряда в среде кислорода оригинальной разработки ИПТМ РАН г. Черноголовки.

Для определения геометрических параметров топологических рисунков, толщины, структуры

и свойств исследуемых слоев, включая углы смачивания их поверхности жидкостями различной полярности, зарядового состояния поверхности и прочности адгезионной связи с подложкой, использовали микроинтерференционный (МИИ-4) метод, профилометрию (Talystep), оптическую (UNION) и электронную (JEOL) микроскопию, ИК-спектроскопию (Specord 80), электронную спектроскопию для химического анализа (ЭСХА), метод динамического конденсатора и метод измерения адгезии (адгезиметр УКАП-1-100). Для расчетов термодинамических характеристик поверхностей по углам смачивания жидкостями различной полярности использовали методы Дана-Кейлбла-Фаукса и Гуда-Ван Осса.

Обобщенный анализ результатов, полученных для немодифицированных ГМДС тонких ПИ-слоев, показывает, что химическое строение ароматических ПИ-слоев, тип плазмообразующего газа и режимы ВЧ-плазменной обработки в исследованных пределах при сравнительно кратковременном воздействии (до 15 мин) оказывают заметное, но мало различающееся влияние на поверхностные эффекты плазменной модификации. Практически во всех случаях на начальных стадиях обработки поверхностная энергия ПИ-слоев γ_s возрастает, главным образом, за счет полярной γ_s^p или электронно-донорной γ_s^- составляющих, достигая при обработке в течение 2 мин предельного значения, лежащего в области 77,5 мДж/м² (табл. 1). При этом в поверхностном слое почти в 2 раза увеличивается

количество атомов кислорода, тогда как количество атомов азота остается практически неизменным, и резко возрастает величина отрицательного поверхностного заряда за счет инъекции электронов плазмы. Последний фактор является определяющим в повышении поверхностной энергии ПИ-слоев при кратковременной поверхностной плазменной обработке, причем величина заряда, при которой достигается предельная величина поверхностной энергии, составляет не более 2,6 нКл/см².

Кратковременная поверхностная плазменная обработка химически немодифицированных тонких ПИ-слоев вне зависимости от их типа и режима обработки сопровождается заметным изменением не только их поверхностных, но и объемных свойств (табл. 2). Особенно резко изменяются скорость и предельная сорбция влаги вплоть до межфазной границы ПИ-слой—подложка, что резко снижает адгезию между ними. При оценке прочности на отслаивание ПИ-покрытия от подложки до и после кратковременной обработки в ВЧ-плазме воздуха и выдержки в условиях 90%-ной относительной влажности в течение 5 ч наблюдается переход от когезионного (в сухом состоянии) к адгезионному (в увлажненном состоянии) разрушению. При этом стандартная адгезионная прочность, измеренная по усилию отслаивания полоски шириной 12 мм, уменьшилась от 650 мДж/м² для покрытия, не подвергнутого плазменной обработке, до 220 мДж/м² после ВЧ-плазменной обработки.

Таблица 1

Поверхностные свойства полиимидных покрытий, необработанных (в числителе) и обработанных в ВЧ-плазме воздуха в течение 2 мин (в знаменателе)

Характеристика поверхности	Полиимид		
	ПМДА-ОДА	ПМДА-ОДА-М	ДАДФО-Р
Краевой угол смачивания поверхности покрытия, град.:			
α-бромнафталином	18 / 10	20 / 10	27 / 10
глицерином	35 / 13	36 / 13	39 / 10
деионизованной водой	45 / 5	50 / 5	55 / 5
Свободная поверхностная энергия γ_s , мДж/м ²	61,8 / 77,5	58,7 / 77,5	54,7 / 77,5
Составляющие поверхностной энергии, мДж/м ² :			
полярная γ_s^p	19,5 / 33,8	16,9 / 33,8	15,0 / 33,8
дисперсионная γ_s^d	42,3 / 43,7	41,8 / 43,7	39,7 / 43,7
электронно-акцепторная γ_s^+	0,5 / 0,6	0,9 / 0,6	0,8 / 0,6
электронно-донорная γ_s^-	36,8 / 65,7	28,4 / 65,7	25,3 / 65,7
Поверхностный заряд, нКл/см ²	0 / 13,3	0 / 2,6	0 / 37,1
Содержание атомов кислорода относительно атомов углерода (по данным ЭСХА)	22,7 / 44,1	21,4 / 43,5	20,7 / 37,5
Содержание атомов азота относительно атомов углерода (по данным ЭСХА)	9,1 / 9,1	11,2 / 11,0	5,9 / 5,8

Таблица 2

Объемные свойства полиимидных покрытий, необработанных (в числителе) и обработанных в ВЧ-плазме воздуха в течение 3 мин (в знаменателе)

Показатели	Полиимид		
	ПМДА-ОДА	ПМДА-ОДА-М	ДАДФО-Р
Коэффициент диффузии воды, см ² /с · 10 ⁻⁸ :			
на начальной стадии сорбции	0,11 / 1,05	—	0,02 / 0,26
на конечной стадии сорбции	0,35 / 1,17	—	0,15 / 0,34
Глубина проникновения заряда, мкм	1,8	1,5	1,8
Относительная диэлектрическая проницаемость	3,3 / 3,9	3,1 / 6,4	3,4 / 6,3

Таким образом, проведенные исследования показали, что кратковременная поверхностная плазменная обработка тонких ароматических ПИ-покрытий, используемая для выравнивания поверхности и модификации поверхностных свойств "жертвенного" слоя, сопровождается повышением его поверхностной энергии и водопоглощения, что ухудшает адгезию к нему функциональных слоев на основе слабо полярных диэлектриков типа нитрида кремния и влагостойкость его адгезионной связи как с функциональным слоем, так и с подложкой. Микрофотографии типичных дефектов, наблюдаемых в таком случае при изготовлении мостиковой структуры микроболюметра (нарушение адгезионной связи поверхностей мультиплексора и слоя нитрида кремния с предварительно обработанным в ВЧ-плазме воздуха "жертвенным" слоем после жидкостных обработок), показаны на рис. 2.

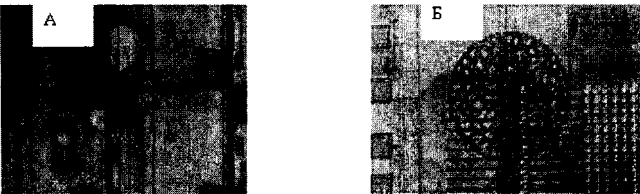


Рис. 2. Микрофотографии типичных дефектов, наблюдаемых при изготовлении мостиковой структуры микроболюметра после жидкостных обработок: нарушение адгезионной связи поверхностей подложки с мультиплексором (А) и слоя нитрида кремния (Б) с "жертвенным" слоем

Химическая модификация таких покрытий, подвергнутых плазменной обработке, в парах кипящего ГМДС, обладающего низкой полярной составляющей поверхностной энергии, позволяет уменьшить поверхностную энергию плазменно обработанных ПИ-покрытий за счет полярной составляющей (повысить их гидрофобность) и, соответственно, улучшить адгезию

к ним нитрида кремния и повысить устойчивость адгезионной связи к воздействию влаги (табл. 3) [7]. Модифицирующий эффект ГМДС после предварительной плазменной обработки ПИ-покрытия распространяется по всему объему покрытия вплоть до границы раздела с подложкой, резко повышая влагостойкость этой адгезионной связи. При этом скорость проникновения паров ГМДС в ПИ-слои возрастает практически в 2 раза, а адгезионная прочность после выдержки в условиях 90%-ной относительной влажности в течение 5 ч — в 5 раз по сравнению со слоями, подвергнутыми плазменной обработке, но не обработанными в парах ГМДС.

Эффекты и закономерности плазменного травления контактных отверстий и разделительных канавок в полиимидных "жертвенных" слоях

Проведенные нами исследования кинетики поверхностного травления тонких ПИ-покрытий различного химического состава в условиях ЭЦР-плазмы кислорода показали [5], что скорость травления зависит от строения как диаминового, так и диангидридного фрагмента цепи, а также от молекулярной массы исходной полиамидокислоты и режимов проведения процесса термоимидизации. Так, скорость поверхностного травления сравнительно гибкоцепного размягчаемого ПИ ДАДФО-Р в 2,5 раза выше по сравнению с более жесткоцепным неразмягчаемым полиимидом ПМДА-ОДА. После обработки полиимидных покрытий парами ГМДС при их поверхностном травлении в ЭЦР-плазме кислорода наблюдаются эффекты, связанные с образованием силоксановых связей и понижающие скорость травления покрытий для ПИ ПМДА-ОДА на 18 %, а ДАДФО-Р — на 29 % [7].

Таблица 3

Свойства полиимидных покрытий ПМДА-ОДА, подвергнутых только плазменной и сочетанием плазменной и химической обработок в парах ГМДС (длительность обработки в ВЧ-плазме воздуха — 2 мин, в парах ГМДС — 1,5 мин)

Показатели	Тип обработки	
	только в ВЧ-плазме воздуха	в ВЧ-плазме воздуха и в парах ГМДС
Свободная поверхностная энергия и ее составляющие, мДж/м²:		
γ_s	77,5	67,5
γ_s^p	33,8	25,0
γ_s^d	43,7	39,0
γ_s^+	0,6	1,5
γ_s^-	65,7	22,5
Адгезионная прочность при отслаивании ПИ к окисленной поверхности кремния после выдержки в течение 5 ч при относительной влажности 90 %, мДж/м²	220	1080

При модельных исследованиях глубинного анизотропного травления контактных отверстий и разделительных канавок в полиимидных слоях ЭЦР-плазмой кислорода установлено влияние энергии ионов, регулируемой потенциалом смещения, подаваемого на подложкодержатель, и продолжительности обработки на профиль формируемого рельефа [6]. Обнаружена корреляция величины положительного угла наклона стенки профиля и скорости поверхностного травления при энергии ионов плазмы от 30 до 110 эВ, причем, чем выше скорость поверхностного травления, тем больше угол (рис. 3). При такой энергии ионов диффузионные потоки позволяют направленно регулировать положительный угол наклона профиля травления варьированием только энергии ионов и времени травления практически при любой толщине слоя. При энергии ионов плазмы больше 140 эВ травление полиимидных слоев до поверхности подложки приводит к формированию практически вертикальных стенок профиля травления. Увеличение длительности травления при этом сопровождается подтравливанием слоя под маску.

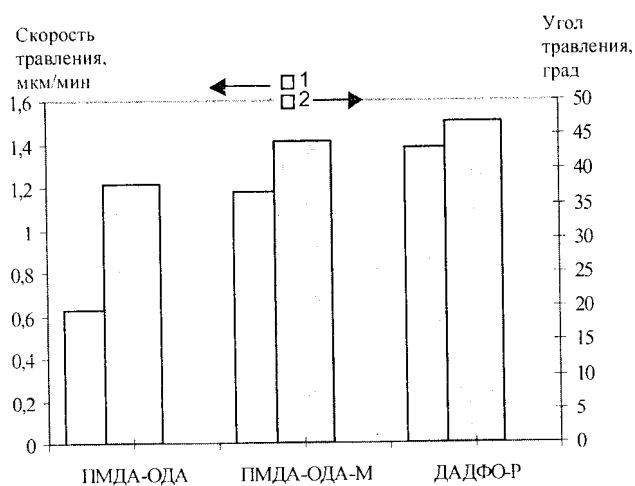


Рис. 3. Диаграмма скоростей травления (1) и величин положительного угла наклона стенки профиля травления (2) полиимидных слоев в ЭЦР-плазме кислорода при энергии ионов 50 эВ в течение 4 мин

Полученные при этих исследованиях данные позволили в реальных условиях воспроизводимо получать заданные профили отверстий для нанесения контактного материала и разделительных канавок в полиимидном "жертвенном" слое с регулируемым наклоном, задавая определенные параметры травления в ЭЦР-плазме. Получен оптимальный угол травления контактных отверстий (около 35°), а стенки канавок, обеспечивающие равномерность травления "жертвенного" слоя, получены отвесными (без клина травления).

Эффекты и закономерности плазменного травления полиимидных "жертвенных" слоев из зазора при формировании резонансной полости микроболометров

На рис. 4 в качестве примера приведены полученные нами данные о скорости травления из зазора между подложкой и слоем нитрида кремния в ВЧ-плазме воздуха "жертвенных" слоев на основе двух типов ПИ-слоев (ДАДФО-Р и ПМДА-ОДА), заметно различающихся скоростью поверхностного травления. Приведенные данные показывают, что полиимид ДАДФО-Р, обладающий более высокой скоростью поверхностного травления, удаляется из зазора медленнее, чем ПМДА-ОДА, обладающий пониженной скоростью поверхностного травления. При малом отличии теплофизических характеристик полиимидов различного химического состава различия в скоростях травления из зазора и с открытой поверхности, вероятнее всего, могут быть обусловлены различиями в величине прогиба микромостиковой структуры за счет внутренних напряжений в слое нитрида кремния: при травлении "жертвенного" слоя ДАДФО-Р она в 3–3,5 раза больше, чем в случае ПМДА-ОДА. Рост числа столкновений частиц со стенками структуры и увеличение температуры в зазоре за счет него также, по-видимому, может приводить к увеличению скорости удаления слоя ПМДА-ОДА из зазора, хотя в этом случае массообмен продуктов реакции и реагентов плазмы в зазоре более затруднен.

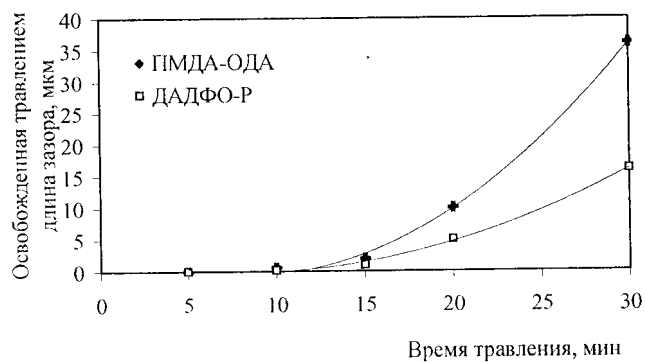


Рис. 4. Зависимости длины удаленных травлением полиимидных "жертвенных" слоев ПМДА-ОДА и ДАДФО-Р из зазора от длительности травления

После обработки полиимидных "жертвенных" слоев парами ГМДС скорость их травления из зазора, как и поверхностного травления, понижается, причем для ПИ ПМДА-ОДА она уменьшается больше (на 21 %), чем для ДАДФО-Р (на 17 %).

Заключение

Используя полученные в исследованиях и проанализированные выше результаты и комбинируя ВЧ-плазменную и химическую (в парах ГМДС) обработку ПИ "жертвенных" слоев, удалось направленно регулировать поверхностные и объемные эффекты в них и, соответственно, оптимизировать режимы обработки. По оптимизированной технологии получены образцы микроболометров на матричных мультиплексорах формата 2×48 , 160×120 и 320×240 пикселей. Микрофотография фрагмента микроболометрической матрицы формата 320×240 пикселей представлена на рис. 5. Деформации полученных структур не обнаружено, что свидетельствует о незначительных внутренних напряжениях несущего элемента конструкции. Травление "жертвенного" полиимидного слоя осуществлялось равномерно, и потери адгезии не наблюдалось. При этом были достигнуты следующие средние значения геометрических характеристик: угол опор балок пикселей — приблизительно 35° , ширина балок пикселей — $2,5\text{--}3,0$ мкм; шаг пикселей — $51,0$ мкм, величина зазора между пикселями — $2,0\text{--}2,5$ мкм.

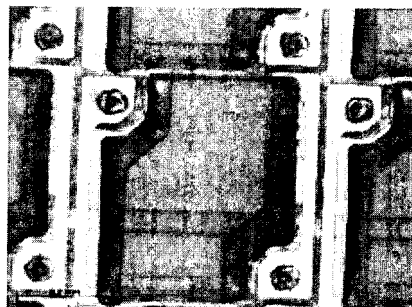


Рис. 5. Микрофотография фрагмента микроболометрической матрицы формата 320×240 пикселей

Литература

1. Krichna D. Hybridized biological microbolometer: Patent 6160257 US, 2000.
2. Andresen B. F., Fulor G. F.// Infrared Technology and applications XXVII: Proc. SPIE, 2001. V. 4369. P. 250—256.
3. Polyimides: Fundamental and applications/ Edited by M. Ghosh, K. Mittal, Marcel Decker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1996.
4. Аганов О. А., Жуков А. А., Жукова С. А., Молоткова Н. Н., Прудскова Т. Н.// Пластические массы. 2003. № 11. С. 21—25.
5. Жуков А. А., Жукова С. А., Корнеева Г. А., Четверов Ю. С.// Прикладная физика. 2004. № 2. С. 53—59.
6. Бабаевский П. Г., Жуков А. А., Жукова С. А., Четверов Ю. С., Шаповал С. Ю.// Там же. № 1. С. 113—118.
7. Бабаевский П. Г., Жуков А. А., Жукова С. А.// Микросистемная техника. 2004. № 5. С. 2—6.

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2004 г.

Plasma and chemical treatments of polyimide "sacrificial" layers in processing of microbolometers

A. A. Zhukov, S. A. Zhukova, Yu. S. Tchetverov
CNII "Cyclon", Moscow, Russia

P. G. Babaevsky
"MATI"-Tsiolkovsky Russian State University of Technology, Moscow, Russia

Methods and objectives of plasma and chemical treatments of thin polyimide (PI) coatings used as "sacrificial" layers in microbolometer processing have been analysed. Physical and chemical effects and mechanisms of surface plasma and chemical treatment of PI layers and their anisotropic plasma etching with given wall sloping angles and from a gap have been integrated. Revealed mechanisms enabled to optimize PI plasma and chemical treatment parameters in processing of microbolometer matrices of sizes 2×48 , 160×120 and 320×240 pixels.