УДК 621.382:537.525

Формирование рельефа в полиимидных покрытиях травлением в ЭЦР-плазме

А. А. Жуков, С. А. Жукова, Ю. С. Четверов
ЦНИИ "Циклон", Москва, Россия
П. Г. Бабаевский
"МАТИ" РГТУ им. К. Э. Циолковского, Москва, Россия
С. Ю. Шаповал
ИПТМ РАН, г. Черноголовка, Россия

Исследовано влияние химического состава и температуры имидизации тонких полиимидных покрытий на скорость травления в кислородсодержащей плазме, генерируемой источником электронно-циклотронного резонанса (ЭЦР), при различном потенциале самосмещения и продолжительности воздействия плазмы. Показана корреляция скорости плазмохимического травления и угла профиля рельефа топологического рисунка в полиимидных покрытиях.

Травление тонких диэлектрических покрытий широко используется при изготовлении многоуровневых конструкций различных элементов устройств микроэлектроники, микромеханики и

© Жуков А. А., Жукова С. А., Четверов Ю. С., Бабаевский П. Г., Шаповал С. Ю., 2004

микросенсорики. В зависимости от типа и назначения устройства, а также от применяемой технологии требуется формирование различного профиля травления в диэлектрике. Получение отверстий или ступенек с пологими стенками необходимо для формирования функциональных слоев без разрывов в целях обеспечения надежности межуровневого контакта, например, в интегральных схемах с многоуровневой коммутацией [1, 2] или механической устойчивости функциональных слоев после удаления "жертвенного" покрытия в многоуровневых конструкциях устройств микромеханики и микросенсорики [3]. В ряде случаев требуется формирование капиллярных структур со строго вертикальными стенками, например для каналов микрожидкостных устройств и некоторых элементов микромеханических систем [4].

В качестве межслойного диэлектрика в конструкциях микроэлектронных устройств или "жертвенных" покрытий в многоуровневых конструкциях устройств микромеханики и микросенсорики широко используются полимерные, в первую очередь полиимидные покрытия и пленки, формируемые из растворов преполимеров (полиамидокислот или полиамидоэфиров) и обеспечивающие сочетание технологичности с высокими физико-механическими и диэлектрическими свойствами, термо- и химстойкостью на различных стадиях их обработки [5—7]. Травление полимерных, в том числе полиимидных покрытий и пленок, обычно осуществляется жидкостными [8], плазмохимическими [2, 9] или ионно-лучевыми методами [4].

Наиболее эффективным для травления полиимидных покрытий с возможностью управления профилем является метод, использующий сверхвысокочастотную (2,45 ГГц) плазму кислорода, генерируемую в условиях ЭЦР (ЭЦР-плазму) [6, 10, 11]. ЭЦР-плазменный реактор представляет собой реактор вертикального типа на основе стандартного вакуумного поста, доукомплектованный ЭЦР-источником и системой подачи технологических газов (рис. 1). Используемый плазменный источник представляет собой водоохлаждаемую цилиндрическую резонансную камеру, на верхнем торце которой смонтирован волноводный СВЧ-ввод, и систему магнитных катушек. В зависимости от профиля магнитного поля вдоль оси источника могут формироваться разные режимы горения разряда: кольцевой, стержневой и однородный, отличающиеся радиальным распределением плотности плазмы [12]. Использованная система магнитных катушек настроена на получение однородного режима, что обеспечивает достаточную равномерность скорости травления по площади пластины. СВЧ-тракт выполнен на основе волновода, ввод волны в вакуумную камеру производится через окно из кварцевого стекла. Для управления энергией ионов к изолированному от корпуса подложкодержателю подводилось высокочастотное смещение от ВЧ-генератора с частотой 13,56 МГц. Из-за различия подвижности ионов и электронов в плазменном разряде при травлении поверхность подложки заряжается отрицательно по отношению к плазме. Управляя величиной поглощенной ВЧ-мощности, можно управлять величиной потенциала самосмещения подложкодержателя относительно плазмы, т.е. управлять энергией ионов и изменять угол наклона стенок при травлении.

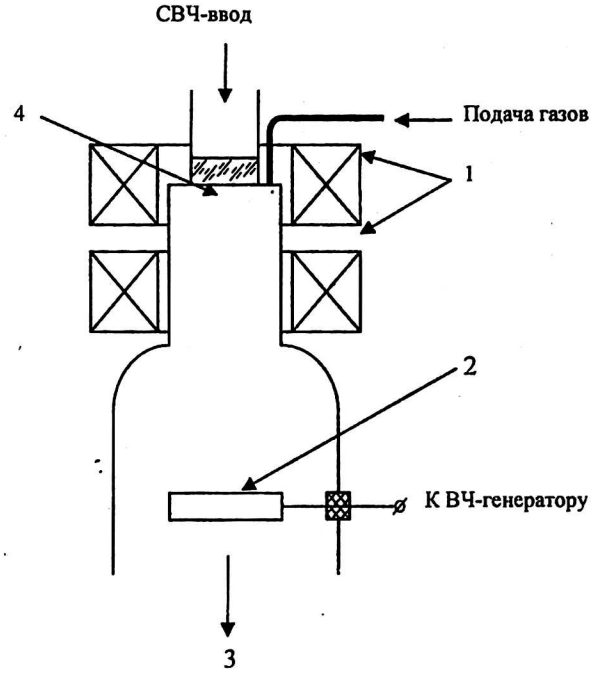

Рис. 1. Схема ЭЦР-реактора:
1 — магнитные катушки; 2 — подложкодержатель; 3 — вакуумный пост; 4 — кварцевое стекло

Скорость плазмохимического травления полимеров и получаемый рельеф покрытия определяются как химической природой полимера [13, 14], так и технологическими параметрами процесса (мощностью разряда, силой тока, давлением плазмообразующего газа и продолжительностью травления) [15]. Литературных данных о закономерностях травления полиимидных покрытий различного химического состава в ЭЦР-плазме кислорода и возможностях управления профилем травления не обнаружено. В этой связи проведение исследований влияния химического строения и температуры имидизации тонких полиимидных покрытий (толщиной 2,5—15 мкм), а также режимов воздействия ЭЦР-плазмы кислорода (потенциала самосмещения и длительности) на скорость травления и профиль рельефа представляется актуальной задачей. Полученные результаты использованы для получения заданного профиля травления тонких полиимидных покрытий в конкретных устройствах.

Объекты, методы и результаты исследований

Объектами исследований служили четыре вида ароматических полиимидов различного химического строения (с различным типом и количеством "шарнирных" групп между ароматическими циклами). Полиимидные материалы получали конденсацией пиромеллитового диангидрида и 4,4'-оксидианилина (ПМДА-ОДА), ПМДА-ОДА и 2-(п-аминофенил)-6-аминобензимидазола (ПМДА-ОДА-М), пиромеллитового диангидрида и 4,4`-диаминодифенилового эфира дифенилолпропана (ПМДА-А), а также диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира резорцина (ДАДФО-Р). В качестве преполимеров для формирования покрытий использовали растворы полиамидокислот, синтезированные из исходных мономеров в диметилацетамиде с концентрацией сухого остатка 12 мас. % и характеристической вязкостью 150 см^3/г. Покрытия толщиной в пределах 2,5—15 мкм получали центрифугированием растворов ПАК на твердой поверхности 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 термоимидизацией при варьируемой температуре с точностью регулирования температуры ±0,5 К в течение заданного времени.

Для исследования влияния химического строения полиимидов при предельной степени имидизации на скорость травления в ЭЦР-плазме кислорода при различном потенциале самосмещения (энергии ионов) и длительности воздействия плазмы использовались образцы четырех видов полиимидных покрытий толщиной 3 и 12±2 мкм, полученные на поверхности кремния и ситалла СТ-50-1, соответственно, с термоимидизацией при 558±0,5 К в течение 30 мин. Специальные ИК-спектроскопические исследования термоимидизированных таким образом полиимидных пленок, полученных отделением покрытий от подложки, показали, что в исходном состоянии они полностью имидизированы, и при воздействии на них ЭЦР-плазмы кислорода с максимальной энергией ионов в ней, равной 150 эВ, изменений химического состава в объеме пленок не обнаружено [16].

Для исследования влияния температуры имидизации на скорость травления использовались образцы покрытий на основе полиимида ПМДА-ОДА толщиной 3 мкм, сформированных на кремниевой подложке при варьировании температуры термоимидизации от 450 до 580 К и длительности термообработки — от 20 до 90 мин.

Процесс травления образцов полиимидных покрытий проводили в ЭЦР-плазме кислорода при силе тока 150 мА, расходе плазмообразующего газа 0,56 см^3/с, потенциале самосмещения, изменяемом в диапазоне от −30 до −150 В, что соответствует изменению энергии ионов в плазме от 30 до 150 эВ, и варьировании продолжительности травления от 4 до 10 мин.

Скорость травления полиимидных покрытий оценивали по величине их утонения за выбранное время травления. Изменение толщины покрытий, меньшей 5 мкм, измеряли с помощью микроинтерферометра МИИ-4 с погрешностью измерения 0,15 мкм, а большей 5 мкм — с помощью оптического микроскопа Union LME-1, снабженного блоком питания Stepdown Transformer KD-100 и электронной измерительной системой Beldex, при увеличении 480^x с погрешностью измерений 0,5 мкм.

Некоторые результаты, полученные при исследовании влияния химического строения полиимидов при предельной степени имидизации и температуры их имидизации при различной длительности термообработки на скорость травления тонких покрытий в ЭЦР-плазме кислорода при различной энергии ионов и длительности процесса приведены в таблице и на рис. 2, соответственно. Данные, приведенные в таблице, показывают, что при одинаковых условиях травления и предельной стадии имидизации наименьшей скоростью травления обладают покрытия на основе полиимида ПМДА-ОДА, а наибольшей — ДАДФО-Р. Из варьируемых технологических параметров процесса травления наибольшее влияние на скорость травления при прочих равных условиях оказывает энергия ионов ЭЦР-плазмы кислорода, тогда как длительность травления при сравнительно толстом покрытии (12±2 мкм) практически не влияет на скорость травления как для наиболее, так и для наименее устойчивых к травлению полиимидов.

Скорость травления полиамидных покрытий в ЭЦР-стимулированной плазме кислорода

Полиимид	Время травления, с	Удаленная травлением толщина полиимидного покрытия, мкм	Скорость травления, мкм/мин
ПМДА-ОДА	4	2,5 (0,5)	0,63 (0,125)
	6	3,7	0,62
	10	6,3	0,63
ПМДА-диамин А	4	2,8 (0,6)	0,7 (0,150)
ПМДА-ОДА-М	4	4,7 (0,8)	1,18 (0,200)
ДАДФО-диамин Р	4	5,5 (1,2)	1,38 (0,300)
	6	8,2	1,37
	10	14,0	1,40

При температурах имидизации ниже 540 К при сравнительно небольшой длительности термообработки (до 5 мин) скорость травления заметно уменьшается (см. рис. 2). Вероятнее всего это обусловлено тем, что при пониженной температуре и малой продолжительности процесса имидизации покрытие содержит повышенное количество остаточного растворителя и не полностью структурировано на молекулярном и надмолекулярном уровнях. При травлении такого покрытия значительная часть энергии плазмы затрачивается на удаление растворителя, доимидизацию и структурирование полиимида, о чем

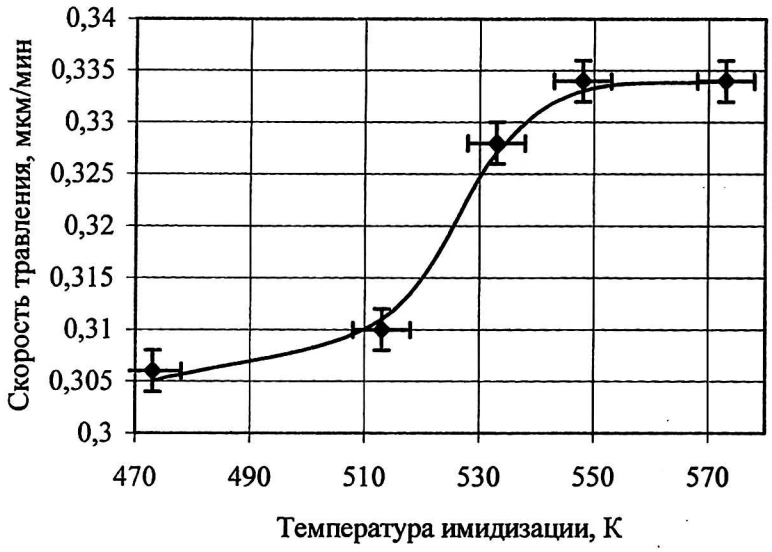

Рис. 2. Зависимость скорости травления покрытия на основе ПМДА-ОДА толщиной 3 мкм, полученного при различных температурах имидизации в течение 30 мин при энергии ионов 120 эВ и длительности травления 5 мин

упоминалось в работе [17], уменьшая тем самым интенсивность травления основного полимера. После достижения предельной степени имидизации и удаления растворителя при температурах выше 550 К побочные затраты энергии минимизируются и скорость травления достигает некоторого установившегося значения. Увеличение длительности термообработки при температурах меньше 540 К, как и увеличение энергии ионов и уменьшение толщины покрытия, приводит к увеличению скорости травления.

Для установления корреляции между скоростью травления полиимидного покрытия в ЭЦР-плазме кислорода и профилем травления, а также для нахождения условий направленного регулирования профиля подбором варьируемых технологических параметров процесса (энергии ионов и длительности травления) использовались образцы полиимидных покрытий толщиной 2,5—15 мкм на основе четырех видов ароматических полиимидов, полученных на поверхности ситалла марки СТ-50-1 по режимам сушки и термообработки, аналогичным образцам для исследования влияния химического строения полиимидов на скорость его травления. На поверхности покрытий методами тонкопленочной технологии формировали металлическую маску толщиной 0,1 мкм с элементами размерами 0,5—3,0 мкм. Процесс травления в ЭЦР-плазме кислорода проводили аналогично оценке скорости травления при энергии ионов, варьируемой от 30 до 150 эВ, и длительности травления 4 мин. Пример полученного профиля травления изображен на рис. 3. Топологию профиля оценивали по углу наклона его стенки к плоскости покрытия. Измерения углов наклона осуществляли с помощью модернизированного микроинтерферометра Линника с вращающимся окуляром МОВ-16^{X}, дополнительно снабженного двумя дисками, один из которых при измерении жестко закреплен на оси микроинтерферометра, а другой — на оси окуляра (погрешность измерений 0,5°). Углы наклона стенок профиля также рассчитывали по линейным размерам профиля травления, измеряемым с помощью профилографа Talystep при погрешности измерений 0,01 мкм. Полученные данные о влиянии энергии ионов ЭЦР-плазмы кислорода на угол профиля травления тонких полиимидных покрытий (толщиной 3 мкм) различного химического строения при сравнительно кратковременном травлении (в течение 4 мин) приведены на рис. 4. Аналогичные данные получены для покрытий большей толщины (до 15 мкм) и при большей продолжительности процесса травления. Эти данные показывают, что с увеличением энергии ионов, особенно в пределах 110—130 эВ, при кратковременном травлении угол профиля травления резко увеличивается, достигая 90° при энергии ионов, равной 140 эВ. При энергии ионов меньше 110 В возрастание угла профиля травления при увеличении энергии ионов более плавное, причем в интервале энергий ионов 30—110 эВ наблюдается практически одинаковое различие в углах профиля травления для исследованных полиимидных покрытий, четко коррелируемое со скоростями их травления (см. таблицу). Наибольшие значения углов наблюдаются у полиимида с наибольшей скоростью травления (ДАДФО-Р), а наименьшие — с наименьшей скоростью травления (ПМДА-ОДА), причем различие в углах для них достигает 30 % при прочих равных условиях. При энергии ионов больше 140 эВ различия в положительных углах профиля травления для всех исследованных полиимидов нивелируются и возможно боковое подтравливание покрытия под маску (формирование отрицательного угла профиля травления), зависящее от длительности травления, толщины и химического строения полиимида, и тем большее, чем ниже стойкость по-

лиимида к действию плазмы, меньше толщина покрытия и больше длительность травления. Так, для исследованных полиимидных покрытий толщиной 3 мкм при энергии ионов 150 эВ и длительности травления 7 мин величина бокового подтрава составляет от 0,5 до 1 мкм. Очевидно, при высокой энергии ионов в ЭЦР-плазме боковое подтравливание происходит за счет возникновения интенсивных диффузных потоков ионов в момент дотравливания покрытия до устойчивой к плазме подложки. При этом получение заданного положительного угла профиля травления при фиксированной энергии ионов требует строгой выдержки определенной длительности травления для каждой толщины покрытия.

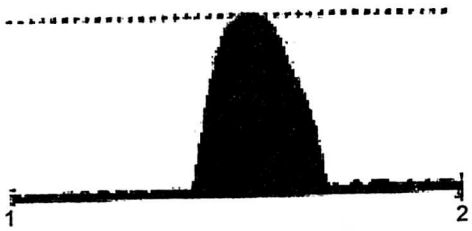

Рис. 3. Изображение профиля травления полиимидного покрытия ПМДА-ОДА, полученное с помощью профилографа Talystep (толщина покрытия 1,7, энергия ионов 120 эВ, длительность травления 5 мин)

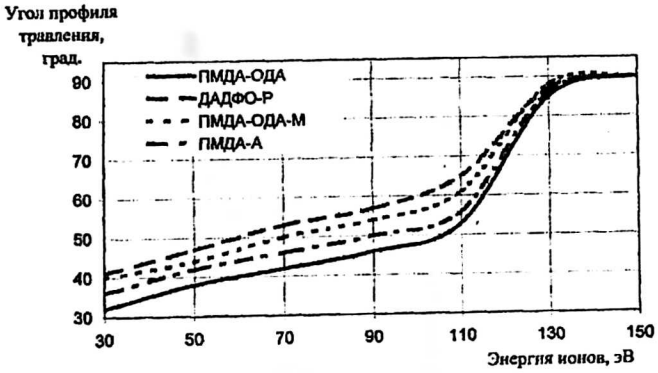

Рис. 4. Зависимости углов профиля травления отверстий диаметром 0,5—3 мкм в полиимидных покрытиях толщиной 3 мкм на основе полиимидов различного химического строения от энергии ионов при травлении в ЭЦР-плазме кислорода в течение 4 мин

При энергии ионов до 110 эВ их диффузионные потоки, существующие изначально, позволяют направленно регулировать положительный угол профиля травления, варьируя только энергию ионов и время травления практически при любой толщине покрытия.

Результаты, полученные при проведении этих исследований, использованы нами для оптимизации режимов получения капиллярных структур с размером элементов 0,5 мкм и со строго вертикальным профилем стенок, сформированных с использованием тонких полиимидных покрытий и регулируемым травлением в ЭЦР-плазме кислорода. На рис. 5 приведена микрофотография полученных структур, сделанная с помощью растрового электронного микроскопа Jeol (Япония), подтверждающая высокое качество травления.

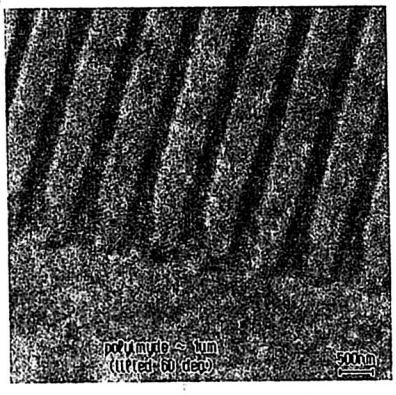

Рис. 5. Растровая электронная микрофотография капиллярных структур с вертикальным профилем, сформированных на основе полиимидного покрытия ПМДА-ОДА с использованием регулируемого травления в ЭЦР-плазме кислорода

Выводы

1. Исследования скорости травления тонких покрытий на основе четырех видов ароматических полиимидов, полученных при различных условиях термоимидизации, в ЭЦР-плазме кислорода при различных режимах (энергии ионов плазмы и длительности) травления показали, что их стойкость к плазме при одинаковых режимах определяется химической природой полиимида и степенью его структурирования, причем понижение температуры имидизации уменьшает скорость травления. При предельных условиях имидизации определяющее влияние на скорость травления оказывает энергия ионов ЭЦР-плазмы.

2. Показана корреляция скорости травления и величины положительного угла наклона стенки профиля травления в тонких полиимидных покрытиях (толщиной 2,5—15 мкм) при энергии ионов плазмы меньше 110 эВ, причем, чем меньше устойчивость полиимида к плазме, тем больше этот угол. При энергии ионов плазмы больше 140 эВ при протравливании полиимидных покрытий до поверхности подложки формируются вертикальные стенки профиля травления. Увеличение длительности травления при этом сопровождается подтравливанием покрытия под маску. Оптимизация процесса травления при известной его скорости и заданной толщине покрытия позволяет формировать требуемый рельеф полиимидных покрытий.

Литература

1. *Андреев А. С., Щука А. А.*//Зарубежная радиоэлектроника. 1986. № 10. С. 3.

2. *Гончарова Т. С.*//Зарубежная электронная техника. 1989. № 8. С. 53.

3. *Жуков А. А., Здобников А. Е., Тарасов В. В., Четверов Ю. С.*: Тез. 17-й Междунар. НТК по фотоэлектронике и приборам ночного видения. 2002. С. 82.

4. *Стогний А. И., Ореховская Т. И., Тимошков Ю. В., Корякин С. В.*//ПЖТФ. Т 27. В. 3. — Минск, 2001. С. 7.

5. *Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А.* Полиимиды — класс термостойких полимеров. — Л.: Наука, 1983.

6. Polyimides: Fundamental and applications. Edited by M. Ghosh, K. Mittal, Marcel Decker Inc., New-York, Basel, Hong-Kong, 1996.

7. *Hook T. B.*//IEEE Trans. Electron. Devices. 1990. V. 37. № 7. P. 1714.

8. *Воженин И. Н.; Блинов Г. А., Коледов Л. А., Коробов А. И., Оборотов А. Ф.* Микроэлектронная аппаратура на бескорпусных интегральных микросхемах. — М.: Радио и связь, 1985.

9. *Амиров И. И., Федоров В. А.*//Микроэлектроника. 2000. Т. 29. № 1.

10. *Juan W. H., Pang S. W.*//J. Vac. Sci. Technol. 1994. V. 12. P. 422.

11. *Fortuno-Wiltshire G.*//Ibid. 1991. V 9. P. 2356.

12. *Shapoval S. Y., Petrashov V. T., Popov O. A., Yoder M. D., Maciel P. D., Clok C. K.*//Ibid. A(6). P. 3071.

13. *Моро У.* Микролитография. — М.: Мир, 1990.

14. *Пономарев А. Н., Василец В. Н.*//Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Кн. III. — М.: Наука, 2000.

15. *Ивановский Г. Ф., Петров В. И.* Ионно-плазменная обработка материалов. — М.: Радио и связь, 1986; *Моряков О. С.* Термические процессы в микроэлектронике. — М.: Высшая школа, 1987.

16. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. — М.: Мир, 1982.

17. *Жуков А. А., Коровина И. Ю., Четверов Ю. С.*: Тез. 17-й Междунар. НТК по фотоэлектронике и приборам ночного видения, 2002. С. 184.

Polyimide coatings texture development by ECR-plasma etching

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
S. Yu. Shapoval
IPTM RAS, Tchernogolovka, Russia

Effect of chemical composition and imidization temperature of thin polyimide coatings on etching rate in oxygen plasma generated by electron cyclotron resonance source at different bias voltage potential (ion energy) and time of the process was studied. A correlation of plasmochemical etching rate and topology pattern profile for polyimide coatings at different etching conditions was determined.