

УДК 621.382:537.525

## **Влияние плазмохимического травления на свойства тонких полиимидных покрытий различного химического состава и молекулярной массы**

*А. А. Жуков, С. А. Жукова, Ю. С. Четверов*  
ОАО «ЦНИИ "Циклон"», Москва, Россия

*Г. А. Корнеева*  
ИНХС им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*Исследовано влияние молекулярной массы полиамидокислоты на основе пиррометинового диангида и оксиданилина, а также химического состава полиимидов на скорость плазмохимического травления покрытий. Методом ИК-спектроскопии показано, что при плазмохимическом травлении не происходит химических превращений в объеме полностью имидизированных покрытий. Термодинамическими расчетными методами проведена оценка устойчивости адгезионных соединений исследованных полиимидов.*

Использование полиимидов в устройствах микроэлектроники, микромеханики и микро-сенсорике обусловлено сочетанием их технологичности, высоких физико-механических и диэлектрических свойств, термо- и химической стойкости [1–3]. Известно, что химическая природа полиимида оказывает влияние на физико-механические, диэлектрические свойства, а также на термостойкость и адгезионные характеристики на границе раздела полиимид — функциональные слои [1, 2], что используется при выборе полиимидного материала конструкции. При изготовлении устройств широко применяются плазмохимические обработки: помимо вытравливания полиимидного "жертвенного" слоя, используется травление через маску для

получения топологического рельефа в полиимидном покрытии, а также травление покрытий для уменьшения их толщины. Скорость химической реакции окислительной деструкции полимеров под действием реагентов плазмы зависит от их химического строения [4, 5], однако данные литературы о скоростях плазмохимического травления полиимидов различного химического состава отсутствуют.

Необходимость применения полиимидных покрытий толщиной менее 0,5 мкм возникает в связи со стремлением к миниатюризации и повышению эксплуатационных характеристик устройств микроэлектроники. Получение покрытий такой толщины возможно с использованием сильно разбавленных растворов полиамидокис-

лот, что может приводить к повышению дефектности образцов и невоспроизводимости процессов их формирования, а также методом их утонения в результате плазмохимического травления. При жидкостных обработках в процессах формирования функциональных слоев конструкции на поверхности тонких полиимидных покрытий возможна потеря адгезии на межфазной границе раздела из-за несоответствия значений составляющих свободной поверхностной энергии, поэтому необходимо учитывать влияние плазменной обработки на поверхностные характеристики тонких полиимидных покрытий.

### Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили пленки и покрытия из ароматических полиимидов толщиной 2,0–4,0 мкм, химическое строение которых и используемые при их синтезе мономеры представлены в таблице.

Полиимидные покрытия получали центрифугированием растворов полиамидокислот (ПАК) в течение 35–40 с. Затем полученные

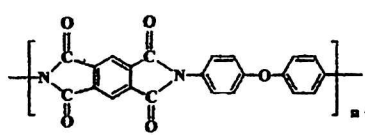
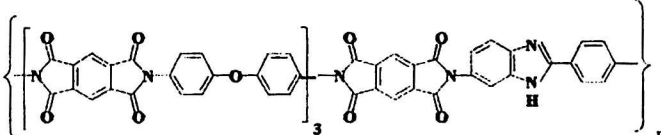
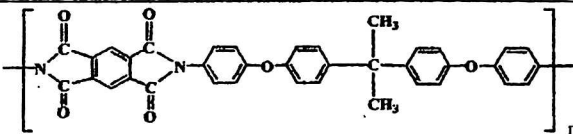
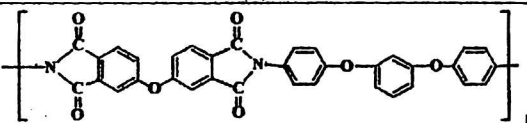
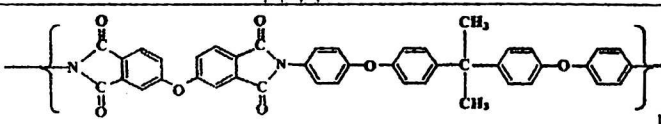
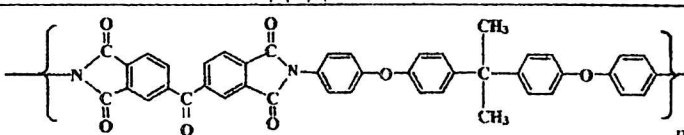
образцы подвергали термообработке при 353–373 К и 558±5 К в течение 1800 с. В качестве подложек для получения покрытий и пленок использовали ситалл марки СТ-50-1 и монокристаллический кремний со слоем диоксида. Пленки получали на основе покрытий, сформированных на кремниевых подложках. К поверхности покрытий приклеивали опорные кольца, а кремниевые подложки удаляли.

Для исследований влияния молекулярной массы полиимидов на скорость плазмохимического травления использовались растворы ПАК различной вязкости с содержанием сухого остатка 11–12 % в диметилацетамиде.

Образцы для исследований методом ИК-спектроскопии представляли собой одно- и двухслойные полиимидные пленки, необработанные и обработанные в ВЧ-плазме воздуха в течение 180, 300 и 600 с.

Плазмохимическую обработку осуществляли в ВЧ-плазме воздуха в реакторе установки "Плазма-600" при мощности разряда 600 Вт, частоте 13,56 МГц и продолжительности обработки 180–720 с.

Химическое строение исследованных ароматических полиимидов

Полиимид	Исходные мономеры
 <p>ПМДА-ОДА</p>	Пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) и 4,4'-оксидианилин (ОДА)
 <p>ПМДА-ОДА-М</p>	ПМДА – ОДА- 2-(п-аминофенил)-6-аминобензимидазол (М)
 <p>ПМДА – А</p>	ПМДА - диаминодифениловый эфир бисфенола А (А)
 <p>ДАДФО – Р</p>	Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДАДФО) – диаминодифениловый эфир резорцина (Р)
 <p>ДАДФО – А</p>	ДАДФО-диамин А
 <p>ДАБТК- А</p>	Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтetraкарбоновой кислоты (ДАБТК) – диамин А

Измерения вязкости растворов ПАК проводили в условиях термостатирования при температуре  $285 \pm 0,5$  К с помощью капиллярного стеклянного вискозиметра марки ВПЖ-1. Молекулярную массу ПАК оценивали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка

$$[\eta] = KM^a,$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость раствора ПАК;

$M$  — молекулярная масса полиимида;

$K$  и  $a$  — константы (для ПМДА-ОДА константы принимали равными  $K = 2,3 \cdot 10^{-4}$  и  $a = 0,78$  [1]).

Оценку скорости травления осуществляли по величине удаленной травлением толщины покрытий за заданный временной интервал. Толщину пленок и покрытий измеряли по величине ступеньки с помощью микроинтерферометра МИИ-4 с погрешностью измерения  $0,15$  мкм.

Свободные полиимидные пленки исследовали методом ИК-спектроскопии по спектрам поглощения в диапазоне  $400-4000$  см $^{-1}$  с помощью спектрофотометра Spresord-M80.

Определение углов смачивания поверхностей деионизованной водой и  $\alpha$ -бромнафталином осуществляли, соответственно, методом проекции капли на экран и с помощью модернизированного микроинтерферометра Линника. Точность измерений проекционным методом составляла  $1$  град, микроинтерференционным —  $0,5$  град, количество измерений — не менее  $5$ . Для расчетов использовали средние значения углов смачивания. В качестве жидкостей использовали деионизованную воду и  $\alpha$ -бромнафталин со следующими характеристиками:  $\gamma = 72,2$ ;  $\gamma^p = 50,2$  и  $22$  мДж/м $^2$  и  $\gamma = 46$ ,  $\gamma^p = 0$  мДж/м $^2$ , соответственно.

Оценку свободной поверхностной энергии покрытий и ее полярной и дисперсионной составляющих проводили термодинамическим расчетным методом Дана-Кейлбла-Фаукса на основе полученных экспериментальных данных о смачивании двумя жидкостями различной полярности с использованием уравнения Вендта-Оуэнса [6].

Термодинамическую работу адгезии ( $W_{Ad}$ ) в присутствии жидкости на межфазной границе "полиимид—жидкость—функциональное покрытие" рассчитывали по уравнению, предложенному в работе [6]:

$$W_{Ad} = 2[\gamma_{lv} - (\gamma_a^d \gamma_{lv}^d)^{1/2} - (\gamma_a^p \gamma_{lv}^p)^{1/2} - (\gamma_s^d \gamma_{lv}^d)^{1/2} - (\gamma_s^p \gamma_{lv}^p)^{1/2} + (\gamma_a^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_a^p \gamma_s^p)^{1/2}],$$

где  $\gamma_{lv}$  — свободная поверхностная энергия жидкости;

$\gamma_{lv}^d, \gamma_{lv}^p$  — дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии жидкости;

$\gamma_s^d, \gamma_s^p$  — дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии полиимидного покрытия;

$\gamma_a^d, \gamma_a^p$  — дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии функциональных слоев, формируемых на поверхности полиимида.

### Результаты и их обсуждение

Зависимость скорости травления полиимидного покрытия от молекулярной массы ПАК ПМДА-ОДА представлена на рис. 1. Полиимиды на основе ПАК с большей молекулярной массой обладают большей стойкостью к плазме. Причем при использовании полиимидов, полученных на основе ПАК с молекулярной массой до  $30\ 000$ , скорость травления на  $80-90\%$  ниже по сравнению с полиимидами на основе ПАК от  $30\ 000$  до  $50\ 000$ , скорость травления которых приблизительно одинакова.

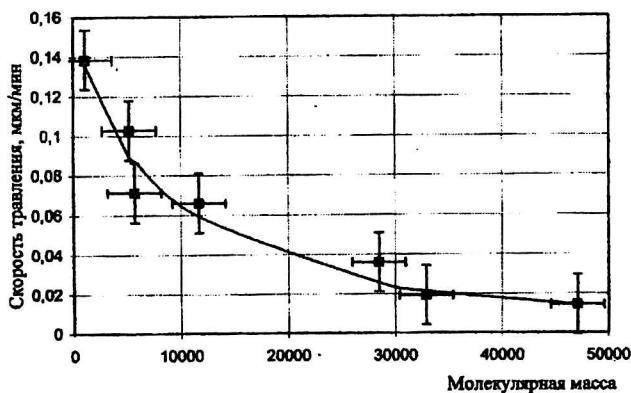


Рис. 1. Скорость травления покрытий на основе ПАК ПМДА-ОДА, полученных при температуре  $558 \pm 5$  К (продолжительность плазмохимического процесса  $420$  с)

В дальнейших исследованиях для исключения влияния молекулярной массы на скорость травления использовались полиимиды различного химического состава, полученные из растворов ПАК с приблизительно одинаковой характеристической вязкостью. Экспериментальные зависимости скорости плазмохимического травления полиимидных покрытий различного химического строения от продолжительности обработки показаны на рис. 2 (характеристическая вязкость растворов ПАК составляла приблизительно  $150$  см $^3$ /г).

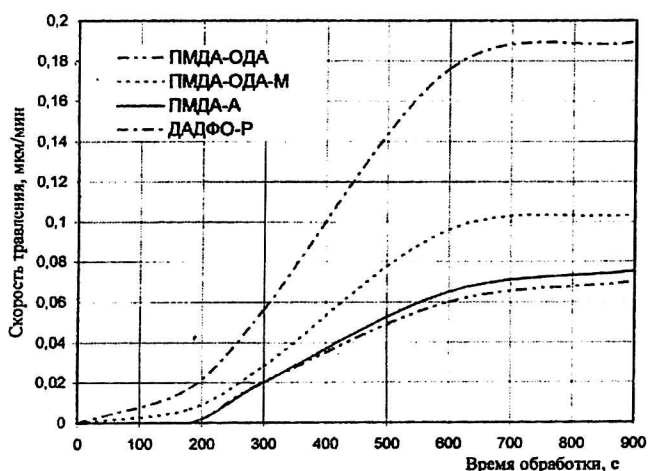


Рис. 2. Скорость травления в ВЧ-плазме воздуха полиимидных покрытий различного химического состава (характеристическая вязкость ПАК = 150 см<sup>3</sup>/г)

В течение 200 с скорость травления увеличивается незначительно, от 200 до 600 с наблюдается скачкообразное увеличение скорости травления для всех исследованных полиимидов. Возрастание скорости травления при увеличении продолжительности процесса обработки может быть связано с разогревом поверхности образца за счет воздействия плазмы [4, 7]. Через 600 с обработки скорости травления полиимидов различного химического строения не зависят от продолжительности процесса, при этом для жесткоцепного полиимида ПМДА-ОДА величина скорости травления в 2,5 раза меньше, чем для размягчаемого полиимида ДАДФО-Р.

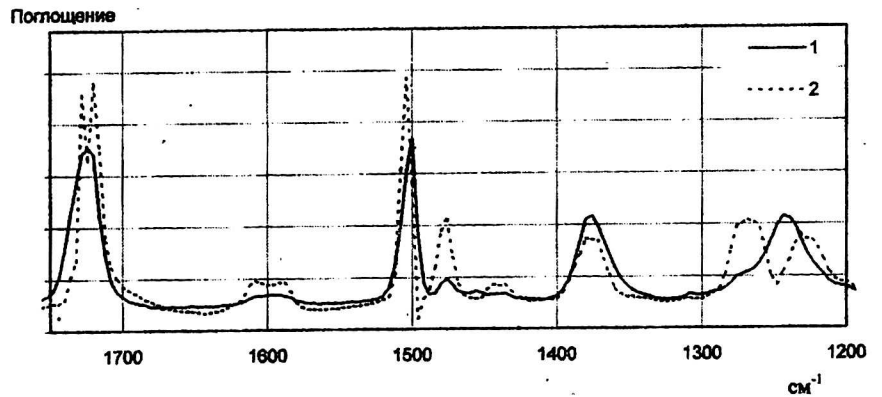
Для полиимидных покрытий на основе диамина А, сформированных из растворов ПАК с характеристической вязкостью приблизительно 80 см<sup>3</sup>/г, скорость плазмохимического травления определяли при продолжительности обработки 900 с для исключения влияния ее на скорость травления. При этом для полиимидных покрытий на основе диаминов ПМДА и ДАДФО удаленная травлением толщина составила одинаковые значения, а для ДАБТК — в 1,7 раза больше.

Сопоставив полученные экспериментальные данные с химическим строением полиимидов (см. таблицу), можно предположить, что скорость травления зависит от строения как диангидридного, так и диаминного фрагмента. Травление полиимидов на основе ПМДА-ОДА и ПМДА-А происходит приблизительно с одинаковой скоростью. Диаминовый фрагмент 2-(п-аминофенил)-6-аминобензимидазола в полиимидах на основе ПМДА не приводит к резкому увеличению скорости травления, что, по-видимому, связано с наличием способной к окислению ионными реагентами плазмы группы N—N в составе бензимидазольной группы. Группа C = O в диангидридном фрагменте увеличивает скорость травления ДАБТК-А по сравнению с ПМДА-А. Шарнирный кислородный

атом в составе ДАДФО не оказывает значительного эффекта на стойкость к плазме полиимида ДАДФО-А, что видно из сравнения скорости его травления со скоростью травления ПМДА-А. Это, по-видимому, связано с взаимным влиянием кислородного шарнира в составе диангидридного фрагмента и функциональной группы на основе четвертичного атома углерода. Несмотря на наличие у полиимида ДАДФО-Р шарнирных атомов кислорода в диаминоном фрагменте цепи в сочетании с имеющей низкую термоокислительную способность —O— группой в составе диангидрида, скорость травления этого полиимида имеет наибольшее значение.

Анализ ИК-спектров поглощения полиимидных пленок ПМДА-ОДА, ПМДА-ОДА-М и ДАДФО-Р показывает, что исходные полиимидные пленки не содержат остатков растворителя, что подтверждается отсутствием в спектрах пленок, не обработанных в плазме, полос поглощения, характерных для N,N'-диметилацетамида (2920, 1640 см<sup>-1</sup> и др.) [8]. Полосы поглощения 3280, 1660 и 1535 см<sup>-1</sup>, характерные для амидокислотных (о-карбоксамидных) звеньев [9, 10], также не обнаружены, что свидетельствует об исчерпывающей степени имидизации исходных пленок. Плазмохимическая обработка в течение 180 с приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения 1724, 1500 см<sup>-1</sup> на 15–30 % при неизменности других, что свидетельствует об отсутствии химических реакций в объеме полиимидных пленок. Увеличение продолжительности обработки в ВЧ-плазме воздуха до 300 с не приводит к изменениям ИК-спектров исследованных полиимидов. При обработке в ВЧ-плазме воздуха в течение 600 с наблюдается резкое уменьшение интенсивности полос поглощения, что связано с потерей массы полиимидных пленок. Спектр поглощения двухслойной пленки на основе ПМДА-ОДА и ДАДФО-Р с одинаковой толщиной слоев после обработки в ВЧ-плазме в течение 600 с идентичен спектру для ПМДА-ОДА (рис. 3), поскольку менее стойкий к плазме материал ДАДФО-Р удаляется в процессе обработки, что подтверждает полученные результаты сравнения скоростей травления разных полиимидов. Сравнение полученных данных [11] показывает, что у полностью имидизированных полиимидных пленок независимо от их химического состава подвергается травящему воздействию плазмы только поверхность в отличие от пленок с неполной степенью имидизации, где плазменная обработка вызывает дополнительную дегидроциклизацию и окисление полимера по всему объему образца. Использование таких пленок и покрытий со сформированными на их поверхности функциональными слоями исключает вероятность потери адгезии и изменения линейных размеров элементов микроэлектронных устройств при плазменном травлении.

Рис. 3. ИК-спектры поглощения двух-слойных полиимидных пленок на основе ПМДА-ОДА и ДАДФО-Р, обработанных ВЧ-плазмой воздуха в течение 600 с (1) и необработанных (2)



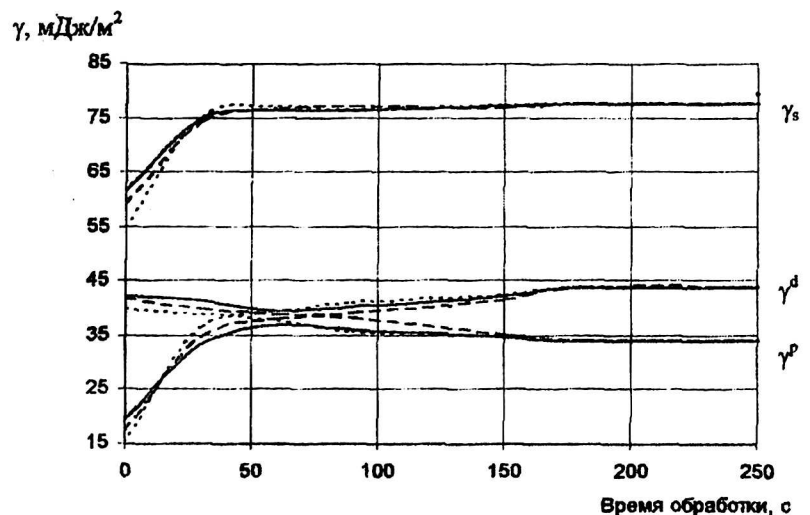
На рис. 4 представлены зависимости свободной поверхностной энергии и ее полярной и дисперсионной составляющих для полиимидных покрытий на основе ПМДА-ОДА, ПМДА-ОДА-М и ДАДФО-Р от продолжительности плазмохимической обработки. Из рис. 4 видно, что изменение свободной поверхностной энергии под действием плазмы не зависит от химической природы исследуемых материалов. Характер зависимостей аналогичен данным, полученным для ПМДА-ОДА в работе [12]: увеличение свободной поверхностной энергии происходит симбатно возрастанию ее полярной составляющей с дальнейшей стабилизацией значений. Однако максимального значения свободная поверхностная энергия исследованных покрытий достигает при продолжительности обработки около 50 с, в отличие от опубликованных данных (при 100 с), что может быть связано с различиями в условиях подготовки образцов [13]. Под действием ВЧ-плазмы воздуха поверхность полиимидных покрытий различного химического строения приобретает одинаковые энергетические характеристики при травлении.

На рис. 5 показаны расчетные зависимости работы адгезии в присутствии основных жидкостей, используемых в фотолитографических

процессах, на межфазной границе "полиимид — функциональный слой" для необработанных и обработанных в плазме в течение 900 с покрытий ПМДА-ОДА и ДАДФО-Р. Область положительных значений термодинамической работы адгезии (стабильная область) определяет возможность формирования устойчивых адгезионных соединений полиимидов и различных функциональных слоев с дисперсионной и полярной составляющими свободной поверхностной энергии, заданными на осях. Из представленных зависимостей видно, что стабильная область адгезионных соединений на основе полиимидных покрытий при последующей обработке диметилформамидом после плазменной обработки полиимидов уменьшается независимо от их химической природы. При обработке водой диапазон возможных устойчивых адгезионных соединений на основе полиимида ДАДФО-Р уменьшается, а на основе ПМДА-ОДА — увеличивается. Таким образом, плазмохимическое травление по-разному оказывает влияние на адгезионные характеристики соединений для полиимидов различного химического состава и по оценке приводит к повышению адгезионной стойкости структур на основе ПМДА-ОДА и ее снижению для ДАДФО-Р.

Рис. 4. Свободная поверхностная энергия ( $\gamma_s$ ), ее полярная ( $\gamma^p$ ) и дисперсионная ( $\gamma^d$ ) составляющие полиимидных покрытий при различной продолжительности обработки в ВЧ-плазме воздуха:

- ПМДА-ОДА;
- - - ПМДА-ОДА-М;
- ..... ДАДФО-Р



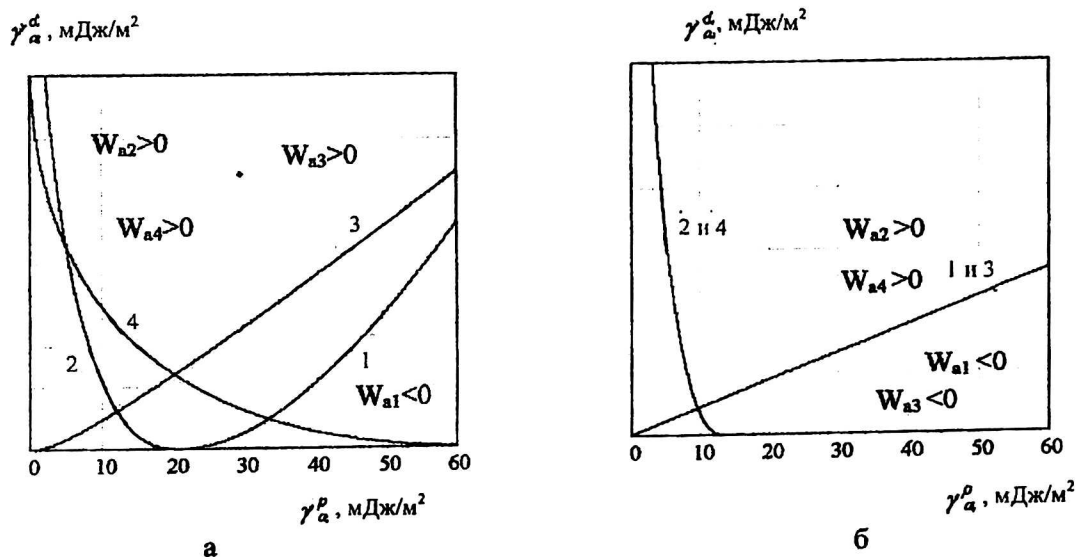


Рис. 5. Расчетная работа ( $W_a$ ) адгезии:  
 а — необработанных полиимидных покрытий;  
 б — после плазмохимического травления (ДАДФО-Р в присутствии: 1 — воды;  
 2 — диметилформамида; ПМДА-ОДА в присутствии: 3 — воды; 4 — диметилформамида)

### Заключение

При использовании исходной полиамидокислоты с молекулярной массой до 30 000 наблюдается уменьшение скорости травления полиимида на основе пирромелитового диангидрида и оксидианилина на 80—90 %, а при увеличении молекулярной массы до 50 000 скорость травления остается практически постоянной. При скорости травления, не зависящей от продолжительности процесса, стойкость к плазме жесткоцепного неразмягчаемого полиимида на основе пирромелитового диангидрида и оксидианилина в 2,5 раза выше по сравнению с размягчаемым полиимидом на основе диангидрида дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира резорцина.

При плазмохимической обработке полностью имидизированных тонких полиимидных покрытий, полученных из раствора, химических превращений в объеме не наблюдается, что предпочтительно при формировании элементов микроэлектронных устройств, причем влияние плазмы на свободную поверхностную энергию покрытий при травлении не зависит от химической природы полиимида.

Оценка устойчивости адгезионных соединений на основе полиимидных покрытий показала, что область стабильных адгезионных соединений в присутствии жидкости для предварительно обработанных ВЧ-плазмой покрытий на основе диангидрида дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира резорцина больше по сравнению с прошедшими аналогичную обработку покрытиями на основе пирромелитового диангидрида и оксидианилина. Плазмохимическое травление по-разному оказывает влияние на адгезионные

характеристики соединений для полиимидов различного химического состава и приводит к повышению адгезионной стойкости структур на основе жесткоцепного полиимида и ее снижению для размягчаемого.

### Литература

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. — Л.: Наука, 1983.
2. Polyimides: Fundamental and applications / Edited by Ghosh M., Mittal K., Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1996.
3. Гончарова Т. С. // Зарубежная электронная техника. 1989. № 8. С. 53.
4. Моро У. Микролитография: Пер. с англ. — М.: Мир, 1990.
5. Пономарев А. Н., Василец В. Н. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Кн. III. — М.: Наука, 2000.
6. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: наука и технология. — М.: Мир, 1991.
7. Словецкий Д. И. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Кн. III. — М.: Наука, 2000.
8. Атлас спектров химических продуктов / Под ред. В. А. Коптюга. Вып. 2. ИК-спектры полигетероариленов и сопутствующих веществ. — Новосибирск: Новосибирский институт органической химии СО АН СССР, 1984.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Иностран. лит., 1963.
10. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. — М.: Мир, 1982.
11. Жуков А. А., Коровина И. Ю., Четвергов Ю. С.: Тез. 17-й Междунар. НТК по фотоэлектронике и приборам ночного видения / Государственный научный центр РФ ГУП «НПО «Орион», 2002. С. 184.
12. Бабаевский П. Г., Жуков А. А., Коровина И. Ю., Синицына С. А., Четвергов Ю. С.: Тез. 3-й Междунар. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, 2002. Т. 2. С. 276.
13. Агапов О. А., Бабаевский П. Г., Жуков А. А., Синицына С. А., Четвергов Ю. С.: Матер. Междунар. науч.-техн. конф. «Тонкие пленки и слоистые структуры». 2002. Ч. 1. С. 270.

## **The effect of plasma chemical etching on the properties of thin polyimide coatings differing by the chemical composition and molecular weight**

*A. A. Zhukov, S. A. Zhukova, Y. S. Tchetverov*  
CNII "CYCLON", Moscow, Russia

*G. A. Korneeva*

A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

*The relationship between the rate of plasma-chemical etching of coatings and the molecular weight of polyamidoacide, made from pyrromelite dianhydride and dianiline oxide, and the chemical composition of polyimides is studied. It has been shown by IR spectroscopy that plasma-chemical etching does not produced any chemical transformation in the bulk of totally imidized coatings. The improvement of adhesion characteristics of the PMDA-ODA coating materials is revealed.*