

Краткие сообщения

01;03;04

О механизме взрывного травления пленки полиамидокислоты в неравновесной кислородной плазме

© И.И. Амиров

Институт микроэлектроники РАН,
150007 Ярославль, Россия

(Поступило в Редакцию 30 марта 1999 г.)

Описан эффект взрывного ускорения процесса травления пленки полиамидокислоты в кислородной плазме ВЧ индукционного разряда низкого давления ($P = 0.2 \text{ Pa}$). Величина пика скорости травления зависела от энергии бомбардирующих ионов и толщины пленки. Взрывная кинетика травления пленки полиамидокислоты обусловлена протеканием в ее объеме реакции циклодегидратации, в результате которой она превращается в полиимидную пленку. Процесс имидизации в свою очередь ускоряется из-за нагрева образца, обусловленного протеканием на поверхности экзотермических реакций окисления. Таким образом, между двумя реакциями существует положительная обратная связь, что приводит к развитию ионно-иницированного цепного процесса травления и имидизации пленки полиамидокислоты.

Процессы травления органических полимерных пленок в кислородной плазме ВЧ и СВЧ разрядов находят широкое применение в технологии микроэлектроники [1,2]. Для реализации режима анизотропного травления процесс проводят при низком давлении ($P < 1 \text{ Pa}$) и интенсивной ионной бомбардировке. При таких условиях ионы инициируют взаимодействие адсорбированных на поверхности молекул кислорода с молекулами полимера. При ионно-иницированном травлении скорость реакции постоянна во времени и не зависит от температуры образца и давления газа [2,3]. Однако при травлении пленки полиамидокислоты (ПАМК) было обнаружено, что процесс ее травления не стационарный [4]. Скорость травления пленки сначала резко увеличивалась во времени, а затем уменьшалась до определенного стационарного значения. Высота пика скорости травления и его полуширина зависели от энергии и/или плотности мощности падающего на поверхность ионного потока. Такую особенность травления пленки связывали с тем, что в процессе травления пленки в ее объеме одновременно протекала реакция циклодегидратации, в результате которой она превращалась в полиимидную (ПИ) пленку. На конечной стадии травления пленок, когда скорости их травления принимают одинаковое, постоянное значение, происходит травление уже образовавшегося слоя полиимида [4]. Однако механизм ускоренного процесса травления пленки ПАМК оставался неясным. В данной работе показано, что кинетика травления пленки определяется ее толщиной. Максимальная скорость травления пленки ПАМК почти в сто раз превышает скорость травления пленки ПИ. Взрывное травление пленки объясняется наличием положительной обратной связи между реакциями окисления и циклодегидратации, которая приводит к развитию ионно-иницированного цепного процесса травления и имидизации ПАМК.

Эксперименты проводили в реакторе, конструкция которого подробно приведена в [4,5]. Он состоял из двух вертикальных цилиндрических камер: разрядной и реакционной. ВЧ индукционный разряд зажигали в разрядной камере — в кварцевом стакане (диаметр 10 см и длина 15 см) с помощью ВЧ генератора ($f = 40.68 \text{ MHz}$). Разрядная камера находилась в неоднородном магнитном поле двух соленоидов. Индукция магнитного поля в ее центре достигала 10^{-2} T . Газы (кислород и аргон) подавали в разрядную камеру. Из нее плазма диффузно распространялась в металлическую реакционную камеру (диаметр 30 см; высота 35 см), где находился водоохлаждаемый алюминиевый электрод (диаметр 15 см), на который на алюминиевой пластине-держателе (диаметр 16 см, высота 3 мм) устанавливались образцы. Расстояние между нижним краем разрядной камеры и электродом равнялась 30 см. На электрод от отдельного ВЧ генератора ($f = 13.56 \text{ MHz}$) подавали необходимую ВЧ мощность. При подаче ВЧ смещения на электроде образовывался отрицательный постоянный потенциал самосмещения, который определял энергию падающих ионов E_i . Она определяется соотношением $E_i = e(U_s - U_p)$, где e — заряд электрона, U_s — потенциал поверхности, U_p — потенциал плазмы. Зондовые измерения показали, что при приведенных экспериментальных условиях $U_p = 30 \text{ V}$ относительно заземленных стенок реактора.

Образцами служили пленки полиамидокислоты толщиной 3.8, 6, 9.6 и 15 μm на основе пиромеллитангидрида и диаминодифенилоксида (лак АД-9103), нанесенные центрифугированием на пластины кремния толщиной 400 μm . Площадь образцов равнялась 1 cm^2 . Скорость травления пленок определяли лазерно-интерферометрическим способом (He-Ne лазер, 633 nm) с помощью диагностического комплекса MULTISEM 440. Измерение толщины пленки после

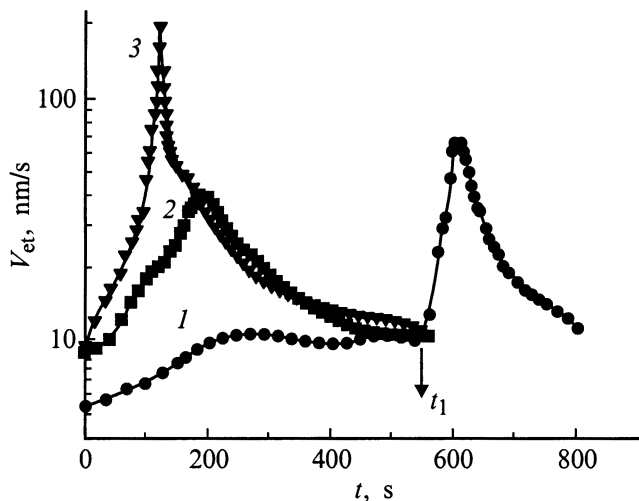


Рис. 1. Изменение скорости травления пленки полиамидокислоты ($h = 15.0 \mu\text{m}$) в кислородной плазме во времени при разных потенциалах смещения: 1 — $U_s = U_f$, $W_s = 0 \text{ W}$; 2 — $U_s = -60 \text{ V}$, $W_s = 20 \text{ W}$; 3 — $U_s = -105 \text{ V}$, $W_s = 30 \text{ W}$; $P = 0.2 \text{ Pa}$, $Q = 30 \text{ ncm}^3/\text{min}$, $W = 500 \text{ W}$.

определенного времени ее травления проводили на профилемере TALYSTER.

Эксперименты проводили при давлении кислорода 0.2 Pa , мощности ВЧ разряда 500 W , расходе газа $30 \text{ ncm}^3/\text{min}$ и ВЧ мощности, подаваемой на держатель подложки, W_s до 50 W .

Кинетика травления пленки ПАМК толщиной $15 \mu\text{m}$ сильно изменялась с увеличением потенциала самосмещения (рис. 1). Без подачи ВЧ мощности на подложку (потенциал поверхности равен плавающему потенциалу U_f) наблюдалось небольшое увеличение скорости травления во времени, а при потенциале смещения -60 V ($W_s = 20 \text{ W}$) скорость травления пленки резко увеличивалась во времени. Если при травлении пленки на плавающем потенциале в момент времени t_1 увеличить энергию бомбардирующих ионов ($U_s = -160 \text{ V}$, $W_s = 50 \text{ W}$), то снова наблюдалось взрывное увеличение скорости травления (кривая 1 на рис.), хотя пик скорости травления был ниже, чем при $U_s = -105 \text{ V}$. При потенциале смещения -160 eV ($W_s = 50 \text{ W}$) максимальная скорость травления ПАМК превышала 600 nm/s . Это почти в сто раз выше начальной скорости травления. Необходимо отметить, что если при достижении такой скорости травления пленки прервать генерацию плазмы, то травление пленки будет происходить еще в течение $\sim 30 \text{ s}$ с замедляющейся скоростью.

Изменение кинетики травления ПАМК в зависимости от потенциала смещения (рис. 1) было намного сильнее, чем это наблюдалось в работе [4]. Такое различие, очевидно, связано с разной толщиной исходных пленок. В работе [4] толщина пленки составляла $6.0 \mu\text{m}$. Исследование кинетики травления пленки ПАМК в кислородной плазме от ее толщины показало, что чем больше была

толщина пленки, тем выше был пик скорости травления и тем меньше была его полуширина (рис. 2). Надо отметить, что при травлении толстых пленок ПАМК ($h = 9.6, 15, 22 \mu\text{m}$) на интерферограммах травления наблюдается начальный период слабого увеличения скорости травления. На графиках этот индукционный период не показан. Его длительность может достигать 60 s . Таким образом, из представленных зависимостей следует, что кинетика травления пленки ПАМК зависит от энергии падающих ионов и толщины пленки.

Взрывной характер травления пленки ПАМК обусловлен протеканием в объеме пленки ускоряющейся реакции циклодегидратации. Механизм влияния реакции циклодегидратации на реакции окисления полимерной пленки неясен. Так как в результате реакции происходит образование воды, то можно предположить, что ее выделение из объема на поверхность пленки приводит к возбуждению поверхностного состояния пленки, аналогичное тому, что осуществляет ионная бомбардировка. Кратковременное продолжение травления пленки ПАМК после выключения разряда в момент достижения высокой скорости имидизации свидетельствует, что процесс ее имидизации инициирует реакции окисления. Ускорение реакции циклодегидратации объясняется быстрым ростом температуры пленки в результате протекания на поверхности пленки экзотермических реакций окисления (энергия активации реакции циклодегидратации равняется $23\text{--}30 \text{ kJ/mol}$ [6]). Оценки показывают, что при травлении полимерной пленки толщиной $10 \mu\text{m}$ температура образца с учетом теплового эффекта реакции (5 kJ/g [2]) может достигать 600 K , тогда как без пленки температура образца в плазме не превышала 450 K [4].

Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что развитие взрывного процесса травления происходит при

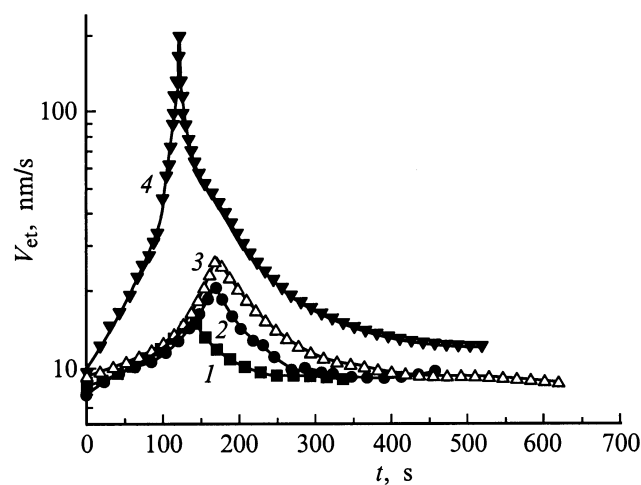


Рис. 2. Изменение скорости травления пленки полиамидокислоты разной толщины в кислородной плазме во времени при $U_s = -105 \text{ V}$ ($W_s = 30 \text{ W}$): 1 — 3.8 , 2 — 6 , 3 — 9.6 , 4 — $15 \mu\text{m}$; $P = 0.2 \text{ Pa}$, $Q = 30 \text{ ncm}^3/\text{min}$, $W = 500 \text{ W}$.

достижении только определенной плотности мощности ионного потока. При низкой энергии падающих ионов (травление при плавающем потенциале поверхности) скорость травления пленок толщиной меньше $9.6 \mu\text{m}$ была постоянной во времени. Бомбардировка поверхности ионами кислорода инициирует, по-видимому, не только реакции окисления, но также и процесс имидизации. Эксперименты по травлению пленки в обедненной кислородом плазме $\text{O}_2 + \text{Ar}$ (20 : 80) показали, что взрывного увеличения скорости травления пленки не было, хотя образец в плазме нагревался до высоких температур. Таким образом, между реакциями циклодегидратации и реакциями окисления существует положительная обратная связь, которая приводит к развитию цепного процесса травления и имидизации.

Благодарю Л.А. Цветкову за приготовление образцов пленок ПАМК.

Список литературы

- [1] Hartney M.A., Hess D.W., Soane D.S. // J. Vac. Sci. Technol. 1989. Vol. B7. N 1. P. 1-13.
- [2] Baggerman J.A.G., Visser R.J., Collart J.H. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. N 2. P. 758-768.
- [3] Collart J.H., Baggerman J.A.G., Visser R.J. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. N 1. P. 47-54.
- [4] Амиров И.И., Буяновская П.Г. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 5. С. 422-423.
- [5] Амиров И.И., Бредников А.Е., Изюмов М.О. // Микроэлектроника. 1998. Т. 27. № 1. P. 22-27.
- [6] Андропова Н.А., Бессонов М.И., Лаус Л.А., Рудаков А.П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 221 с.