

УДК 621.315.592

## Поверхностная обработка тонких полиимидных пленок и покрытий при изготовлении микромостиковых структур неохлаждаемых микроболометров

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

И. Ю. Коровина  
МАТИ (РГТУ) им. К. Э. Циолковского, Москва, Россия

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

*Методами ИК-спектроскопии и смачивания двумя жидкостями исследованы структуры и свойства тонких полиимидных пленок и покрытий после плазменной и жидкостной обработок, используемых в качестве "жертвенных" слоев в технологии неохлаждаемых микроболометров на основе нитрида кремния. Показано, что для получения нитридных микромостиковых структур с удовлетворительным качеством предпочтительной является обработка полиимидных покрытий в плазме.*

Тонкие полиимидные пленки и покрытия нашли широкое применение при изготовлении современных неохлаждаемых микроболометрических устройств. Известная технология изготовления микроболометров основана на удалении "жертвенных" полиимидных покрытий через сформированные отверстия из-под функционального покрытия на основе нитрида кремния, образующего микромостиковую структуру. В процессах обработок при получении микроболометрических структур важным фактором является состояние поверхности полиимидов, определяющее адгезионные характеристики функциональных покрытий на основе нитрида кремния к "жертвенному" полиимиду [1–3].

Цель работы — исследование влияния обработок в ВЧ-плазме воздуха и в хромовой смеси на структуру, поверхностные характеристики тонких полиимидных пленок и покрытий и оценка качества структуры полиимидное покрытие — нитрид кремния при изготовлении микромостиковых структур неохлаждаемых микроболометров.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования служили тонкие полиимидные пленки и покрытия на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-оксидианилина, полученные из раствора полиамидокислоты в диметилацетамиде с концентрацией нелетучих веществ 11 мас. % двухстадийной термоимидизацией [4]. Покрытия получали центрифугиро-

ванием раствора при частоте вращения ротора центрифуги 3000 об/мин в течение 40–45 с. Продолжительность сушки полиамидокислотных покрытий при 373–393 К составляла 60 мин, имидизации при 548–558 К — 30 мин, толщина полученных полиимидных пленок и покрытий — 2–3 мкм. Подложками для нанесения покрытий служили ситалл и окисленный кремний. Полиимидные пленки получали отделением покрытий от технологических кремниевых подложек.

Нитрид кремния толщиной 2000–2500 Å формировали на полиимидных покрытиях методом ВЧ-магнетронного реактивного распыления кремниевой мишени на установке Z-650 фирмы Leybold-Heraeus.

Тонкие полиимидные пленки и покрытия подвергали обработке в ВЧ-плазме воздуха в реакторе установки "Плазма-600" при мощности разряда 600 Вт в течение 30–300 с, а также обработке в хромовой смеси (насыщенный раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте 95 %) в течение 30–300 с с последующими промывкой и сушкой. Исследовали также образцы после выдержки в условиях относительной влажности 90 %. Режимы обработок экспериментальных образцов приведены ниже.

Режимы	Условия обработки пленок и покрытий
1 .....	непосредственно после формирования полиимида
2 .....	ВЧ-плазма воздуха 300 с

Режимы	Условия обработки пленок и покрытий
3.....	в хромовой смеси 300 с, с последующей промывкой и сушкой
4.....	90 % относительной влажности 24 ч после обработки в режиме 1
5.....	90 % относительной влажности 24 ч после обработки в режиме 2
6.....	90 % относительной влажности 24 ч после обработки в режиме 3

Полиимидные пленки, подвергнутые и не подвергнутые обработке в ВЧ-плазме воздуха и в хромовой смеси исследовали методом ИК-спектроскопии по спектрам поглощения в диапазоне 400—4000 см<sup>-1</sup> с помощью спектрофотометра Spresord-M80.

Оценку свободной поверхностной энергии, ее полярной и дисперсионной составляющих проводили термодинамическими расчетными методами на основе экспериментальных данных о смачивании двумя жидкостями различной полярности. Определение углов смачивания поверхностей деионизованной водой и α-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. По определенным углам смачивания исследуемых поверхностей водой и α-бромнафталином с использованием уравнения Вэндта-Оуэнса [3] рассчитывали свободную поверхностную энергию покрытий, ее полярную и дисперсионную составляющие. По величинам дисперсионной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии и исходя из условий полного смачивания графически решали уравнение [3]

$$\gamma_i - (\gamma_s^d \gamma_i^d)^{1/2} - (\gamma_s^p \gamma_i^p)^{1/2} = 0,$$

где  $\gamma_i$  — свободная поверхностная энергия жидкости;

$\gamma_s^d, \gamma_s^p, \gamma_i^d, \gamma_i^p$  — дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии полимера и жидкости.

Измерения толщины покрытий проводили с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Качество полученных микропостиковых структур на основе нитрида кремния оценивали с помощью оптического микроскопа Union при увеличении ×480.

### Результаты и их обсуждение

ИК-спектры поглощения полиимидных пленок представлены на рис. 1.

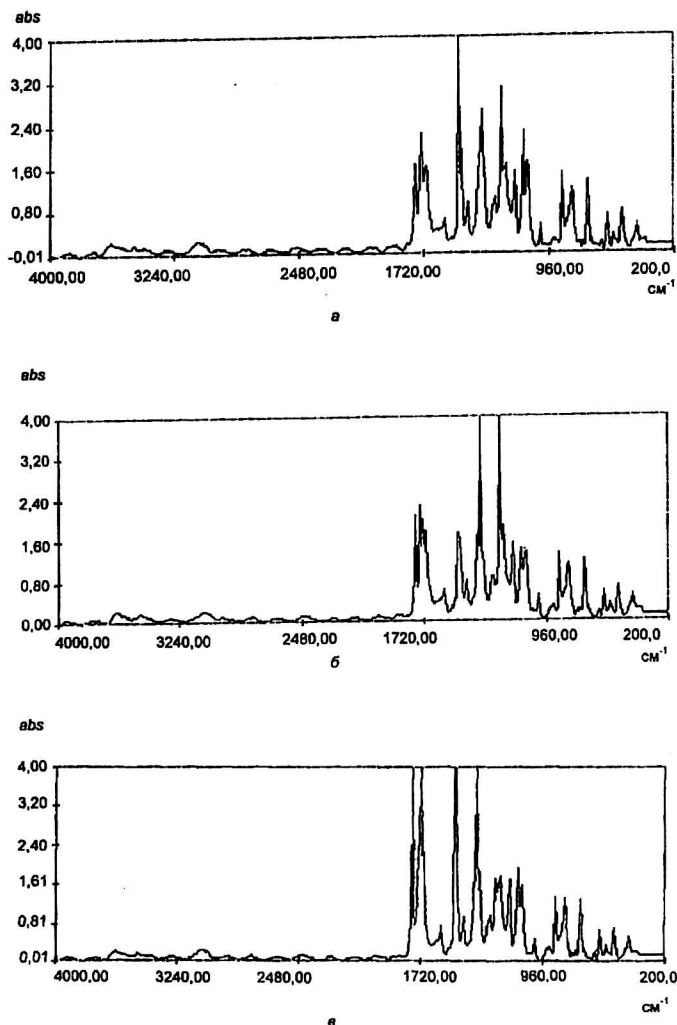


Рис. 1. ИК-спектры поглощения полиимидных пленок: а — без обработки; б — обработка ВЧ-плазмой воздуха 300 с; в — обработка хромовой смесью 300 с (abs — поглощение)

Исходная полиимидная пленка. ИК-спектр поглощения (см. рис. 1, а) свидетельствует о наличии в материале следующих фрагментов химических соединений [5, 7, 8]:

ароматического имида (1776 см<sup>-1</sup> C=O асим., 1727 см<sup>-1</sup> C=O сим., 1372 см<sup>-1</sup> ср. C—N, 726 см<sup>-1</sup> C=O, 1252 см<sup>-1</sup> Ag—O—Ag);

не исключено, но маловероятно присутствие в составе полимера примеси изоимидных производных, которым могут быть приписаны полосы в области 1820—1795 см<sup>-1</sup> (плоскостные колебания 1710; 918—936 см<sup>-1</sup>);

группы диангирида (1820 см<sup>-1</sup> сл. шир. C=O, 1780 см<sup>-1</sup> пл. C=O, 726 см<sup>-1</sup> C=O);

незначительная интенсивность полос поглощения, характерных для амидокислот (2900—3200 см<sup>-1</sup> COOH), амида I (1660 см<sup>-1</sup> C=O в CONH), амида II (1550 см<sup>-1</sup> C—NH) и аминов (3200 см<sup>-1</sup>). Анализ спектров поглощения свиде-

тельствует о практически полной степени имидизации.

*Полиимидная пленка, обработанная в плазме.* По сравнению с исходным ИК-спектр поглощения (см. рис. 1, б) указывает на изменения интенсивностей полос, соответствующих всем приведенным химическим структурам:

существенное возрастание интенсивностей полос ароматического имида (1776, 1727, 1380 и 1252  $\text{см}^{-1}$ , изменение контура составной полосы 726  $\text{см}^{-1}$ );

уменьшение интенсивностей всех полос поглощения диангидрида (1820  $\text{см}^{-1}$ , исчезает плечо 1780  $\text{см}^{-1}$ , изменение общего контура полосы 1776  $\text{см}^{-1}$  с проявлением этой полосой выраженной симметрии, изменение контура составной полосы 726  $\text{см}^{-1}$  с уменьшением ее интенсивности).

Принимая во внимание, что линейный размер (толщина) пленки в результате ее обработки в плазме изменений не претерпела, о чем свидетельствуют не измененные интенсивности полос поглощения ароматического кольца (например полоса 1015  $\text{см}^{-1}$ , репер, используемый в литературе [6]: ее интенсивность и контур полностью сохранились), наблюдаемые изменения в ИК-спектрах пленок до и после обработки в плазме можно отнести к химическим превращениям полимера.

Можно полагать, что плазменная обработка вызывает процесс дополнительной имидизации; за счет взаимодействия непрореагировавших небольших количеств амидных, карбоксильных, ангидридных, аминных групп и окисления полиимида — появление карбонильных групп [6].

*Полиимидная пленка, обработанная в хромовой смеси.* Для пленки, обработанной в хромовой смеси, характерны:

возрастание интенсивностей полос ароматического имида (1776, 1727 и 1380  $\text{см}^{-1}$ ), уменьшение интенсивностей полос 1252 и 726  $\text{см}^{-1}$ ;

уменьшение интенсивностей полос поглощения диангидрида 1820 и 726  $\text{см}^{-1}$ ;

увеличение интенсивности полосы поглощения, характерной для карбонильных групп 1730  $\text{см}^{-1}$  [9];

практически отсутствие полос поглощения, характерных для амидокислот (2900—3200  $\text{см}^{-1}$  COOH), амида I (1660  $\text{см}^{-1}$  C=O в CONH), амида II (1550  $\text{см}^{-1}$  C—NH) и аминов (3200  $\text{см}^{-1}$ , дублет).

Химический состав пленки, обработанной хромовой смесью, в отличие от пленки, обработанной в плазме, в большей степени обогащается продуктами окисления (карбонильные соединения), образуемыми, по-видимому, в результате процессов окислительной деструкции, как это описано в [7]. Предположение о протекании процесса окислительной деструкции полиимида хромовой смесью подтверждается изменением окраски раствора окислителя с бурого, характерного для  $\text{Cr}^{+6}$ , на зеленый ( $\text{Cr}^{+3}$ ) на поверхности тонкой полиимидной пленки.

В таблице показано влияние времени различных обработок полиимидных пленок и покрытий на свободную поверхностную энергию, ее полярную и дисперсионную составляющие.

Из таблицы видно, что обработка ВЧ-плазмой воздуха и хромовой смесью способствует увеличению свободной поверхностной энергии.

На рис. 2 изображены огибающие смачиваемости (для поверхностей полиимида, обработанных в режимах 1—6), характеризующие области значений дисперсионной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии жидкостей, которые способны полностью смачивать полиимид.

Время обработки режимов $\tau$ , с	Свободная поверхностная энергия $\gamma_s$ , ее полярная $\gamma_s^p$ и дисперсионная $\gamma_s^d$ составляющие при обработках, в мДж/м <sup>2</sup>					
	ВЧ-плазмой воздуха			хромовой смесью		
	$\gamma_s$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s^d$
0	57,6	14,0	43,7	57,6	14,0	43,7
30	71,5	40,0	31,6	68,2	24,8	43,5
60	72,3	38,8	33,4	69,8	26,1	43,7
90	71,4	41,3	30,1	71,1	27,6	43,5
120	74,5	38,4	36,1	72,0	28,3	43,7
180	76,8	34,4	42,5	72,2	28,9	43,3
300	76,7	34,8	42,0	72,8	29,1	43,7

**Выводы**

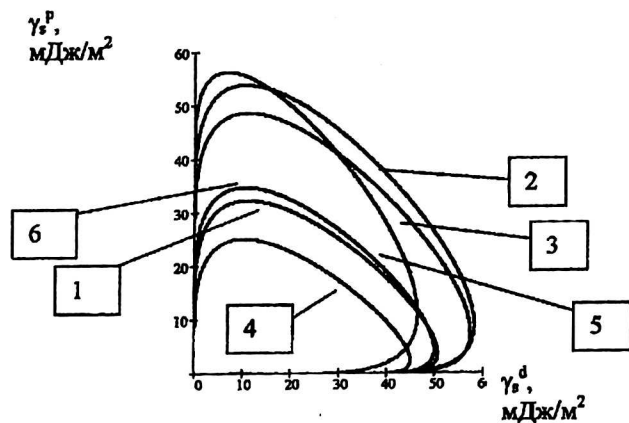


Рис. 2. Огибающие смачиваемости для поверхностей полиимида, обработанных в режимах 1–6

Обработка ВЧ-плазмой воздуха (см. режим 2), максимально увеличивает площадь, охватываемую огибающей кривой, а обработка в режиме 4 уменьшает ее. Наилучшая смачиваемость (т. е. увеличение гидрофильности) исследуемой поверхности достигается обработкой в ВЧ-плазме воздуха.

На рис. 3 представлена микрофотографии структур со сформированными полиимидными покрытиями и нитридом кремния. Полиимидные покрытия были подвергнуты обработке в хромовой смеси (см. режим 3) и ВЧ-плазмой воздуха (см. режим 2).

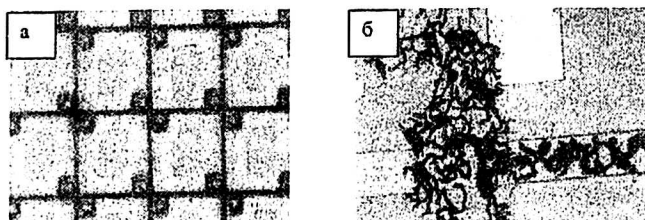


Рис. 3. Микрофотография участков микроэтикеточных структур на основе полиимида и нитрида кремния: после плазменных (а) и жидкостных (б) обработок полиимида (480×).

Как видно из экспериментальных данных, жидкостные обработки приводят к потере адгезии нитрида кремния и образованию микрокапиллярных каналов, расположенных случайным образом на межфазной границе, что связано, по-видимому, с возникновением давления паров жидкостей, продифундировавших в полимер, и различиями в химической структуре полиимида, прошедшего обработку хромовой смесью по сравнению с плазменными обработками.

Технологическая обработка тонких полиимидных пленок и покрытий приводит к модификации структуры и изменению не только поверхностных, но и объемных свойств полимера. Методом ИК-спектроскопии установлено, что плазменная обработка вызывает дополнительную имидизацию и окисление полимера, а обработка в хромовой смеси — ярко выраженный процесс окислительной деструкции полиимида.

Обработка тонких полиимидных пленок и покрытий в ВЧ-плазме воздуха и в хромовой смеси приводит к увеличению свободной поверхностной энергии, а их выдержка во влажной атмосфере — к ее уменьшению, что проявляется, соответственно, в гидрофилизации и гидрофобизации поверхности полимера.

Для получения микроэтикеточных структур на основе нитрида кремния удовлетворительного качества с использованием “жертвенных” полиимидных слоев предпочтительной является обработка полиимида в плазме, поскольку обработка хромовой смесью вызывает набухание полимера и его окислительную деструкцию, что приводит к отслаиванию нитрида кремния при его формировании.

Полученные результаты были использованы в технологии нанесения функциональных покрытий нитрида кремния толщиной 2000–2500 Å на поверхность полиимида и позволили получить микроэтикеточные структуры неохлаждаемых микроболлометров.

**Литература**

1. Маляров В. Г., Хребтов И. А., Зеров В. Ю., Куликов Ю. В., Шаганов В. И., Смирнов А. Д., Рагузина Л. С. // Прикладная физика. 2000. № 5. С. 65.
2. Changhong Chen, Xinjian Yi, Xingrong Zhao, Bifeng Xiong // Sensors and Actuators A: Physical. 2001. V. 90 (3). P. 212.
3. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: наука и технология: Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — 484 с.
4. Polyimides: Fundamental and applications/ Edited by M. Ghosh, K. Mittal Marcel Decker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1996. — 891 p.
5. Казыцына Л. А., Куллетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. — 270 с.
6. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров — Л.: Наука, 1983. — 328 с.
7. Воженин И. Н., Блинов Г. А., Коледов Л. А. и др./ Под ред. И. Н. Воженина. Микроэлектронная аппаратура на бескорпусных интегральных микросхемах. — М.: Радио и связь, 1985. — 264 с.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ./ Под ред. Ю. А. Пентина. — М.: Изд-во. Иностран. лит., 1963. — 592 с. (The infra-red spectra of complex molecules/ by Bellamy L. J., London: Methuen&Co.Ltd, New York: John Wiley&sons, Inc.).
9. Дьяконова О. В., Котов В. В., Селеменов В. Ф., Воицнев В. С. // Журнал физической химии. Т. 72. № 7. С. 1275.

## **The surface treating of thin polyimide films and coatings for the preparation of microbridge materials of non cooled microbolometers**

*A. A. Zhukov, Yu. S. Tchetverov*  
CYCLONE Central Research Institute, Moscow, Russia

*I. Yu. Korovina*  
K. E. Ziolkovsky MATI, Moscow, Russia

*G. A. Korneeva*  
TIPS RAS, Moscow, Russia

*The structures and properties of the thin polyimide films and coatings used as "sacrificial" layers in the technology of non cooled nitride silicon microbolometers are studied by IR and two liquids wetting methods. It is shown that the nitride microbridge materials of the admissible quality can be prepared by plasma treating of polyimide coatings.*