

УДК 621.315.529

Свободная поверхностная энергия тонких полиимидных покрытий при их формировании на диоксиде кремния

А. А. Жуков

ОАО "ЦНИИ ЦИКЛОН", Москва, Россия

Методом смачивания исследованы особенности изменения свободной поверхностной энергии полиамидокислотных и полиимидных покрытий, сформированных на диоксиде кремния в процессе термической имидизации. Показано, что характер изменений свободной поверхностной энергии полиимидных покрытий в процессе имидизации зависит, в первую очередь, от химической природы полимера: для имидизированных размягчаемых полиимидов абсолютное значение свободной поверхностной энергии меньше на 15 % по сравнению с N-фенилпараоксифенилполипиромеллитимидом. Обнаружено, что при термической имидизации исследованных полиимидных покрытий характерно увеличение свободной поверхностной энергии в диапазоне температур $T = 523 - 553$ К, проявляемое в гидрофилизации поверхности.

Известно, что физико-технологические свойства тонких полимерных покрытий преимущественно определяются их поверхностью и поверхностью подложки, на которой они сформированы [1–3]. В особенности это относится к полиимидным покрытиям толщиной 0,1–3 мкм, получаемым из растворов полиамидокислот с последующей имидизацией. При этом химическая природа полимера и условия синтеза (среда, температурно-временные параметры) определяют свободную поверхностную энергию. Известно также, что экспериментально полученные величины полярной и дисперсионной составляющих свободной поверхностной энергии позволяют прогнозировать смачивание, растекание жидкостей и адгезионную прочность функциональных покрытий [2, 3].

Последнее обстоятельство является крайне важным для разработки технологии микроэлектронных устройств, например, при изготовлении планаризирующих и защитных покрытий, проведении операций формирования топологического рисунка и т. д. [2—4].

В работе исследована свободная поверхностная энергия тонких полиимидных покрытий при их формировании на подложках со слоем диоксида кремния.

Экспериментальная часть

Свободную поверхностную энергию полиимидных покрытий оценивали по равновесным значениям углов смачивания двух жидкостей [3]. Экспериментальные образцы подготавливали следующим образом: на поверхности пластин кремния со слоем термического диоксида формировали полиимидное покрытие, после сушки полиамидокислоты и имидизации проводили измерение углов смачивания на покрытии. Полученное покрытие отделяли и измеряли углы смачивания на подложке. В качестве жидкостей использовали деионизованную воду и α -бромнафталин (табл. 1) [3]. Выбор α -бромнафталина обусловлен отсутствием полярной составляющей у этого вещества. Температура образцов и жидкостей при измерениях составила (297 ± 1) К. Измерения проводили на установке, обеспечивающей проецирование капли на экран. Точность составляла 1° , количество измерений — не менее пяти по площади образца размером $\sim 50 \times 50$ мм, количество образцов — не менее пяти.

Таблица 1

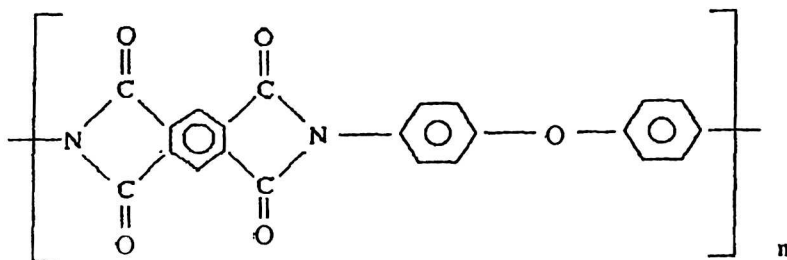
Характеристики жидкостей, используемых для измерений

Жидкость (при ~ 293 К)	Свободная поверхностная энергия, мДж/м ²		
	σ^d	σ^p	σ
Вода	22	50,2	72,2
α -бромнафталин	44,6	0	44,6

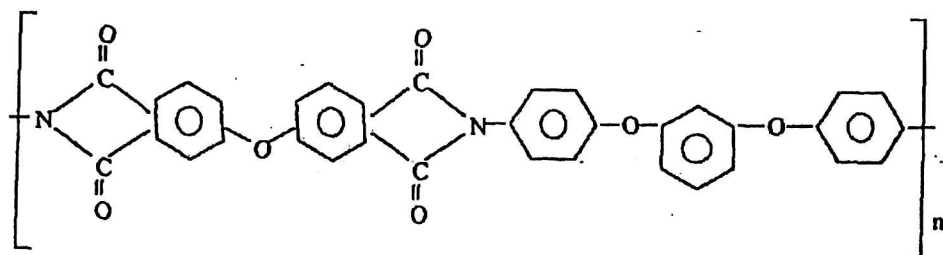
Примечание. σ^d , σ^p — соответственно, дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии; σ — свободная поверхностная энергия.

В качестве материала покрытий использовали полученные из растворов полиамидокислот в диметилацетамиде (ДМА):

- *N*-фенилпараоксифенилполипиромеллитимид



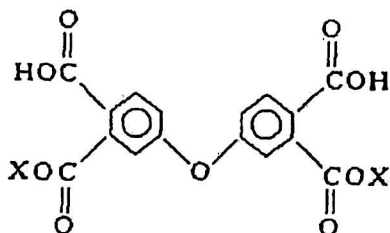
- размягчаемый полиимид на основе 1-, 3-бис-(4-аминофенокси) бензола (диамин *P*) и 3-,3-,4-,4-тетракарбоксидифенилоксида (ДАДФО):



• смесь полиимидообразующих компонентов ($X-CH_3$), полученная из раствора изомера кислых диметилowych эфиров дифенилоксид-тетракарбоновой кислоты и диамина *A* в растворителе метанол: ДМА (5:2) с концентрацией нелетучих веществ ~ 45 вес. %:



Изомер



Покрyтия формировали центрифугированием растворов 11—12 вес. % при угловой скорости ротора центрифуги 1000—3000 об/мин в течение 40—60 с с последующей термообработкой полученных структур, при ступенчатом росте температуры. Толщина полученных полиимидных покрытий составляла 0,8—1,3 мкм. После формирования покрытий из растворов полиамидокислот при различных температурах проводили измерения контактных углов на поверхностях, а после отделения покрытий — на поверхности диоксида кремния.

Обсуждение результатов

Как известно, свободная поверхностная энергия низкоэнергетических поверхностей и жидкостей может быть определена как алгебраическая сумма дисперсионной и полярной составляющих [2, 3]:

$$\sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p;$$

$$\sigma_i = \sigma_i^d + \sigma_i^p,$$

где $\sigma_s^d, \sigma_s^p, \sigma_i^d, \sigma_i^p$ — дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии подложки и жидкости, соответственно;

σ_s, σ_i — свободная поверхностная энергия подложки и жидкости (поверхностное натяжение), соответственно.

Величины составляющих свободной поверхностной энергии определяли по формуле [3]

$$1 + \cos \theta = 2(\sigma_s^d \sigma_i^d)^{1/2} / \sigma_i + 2(\sigma_s^p \sigma_i^p)^{1/2} / \sigma_i.$$

Отсюда для углов смачивания водой и α -бромнафталином имеем

$$\sigma_s^d = [3,34(1 + \cos \theta_{\alpha\text{-бром}})]^2,$$

$$\sigma_s^p = [5,1(1 + \cos \theta_{\text{воды}}) - 0,66(\sigma_s^d)^{1/2}]^2,$$

где $\theta_{\alpha\text{-бром}}, \theta_{\text{воды}}$ — углы смачивания поверхности α -бромнафталином и водой, соответственно, град.

Углы смачивания исследуемых поверхностей представлены графиками на рис. 1 и 2.

Рис. 1. Углы смачивания водой (1) и α -бромнафталином (2) поверхности диоксида кремния в процессе формирования покрытия *N*-фенилпараоксифенилполипиромеллитимида

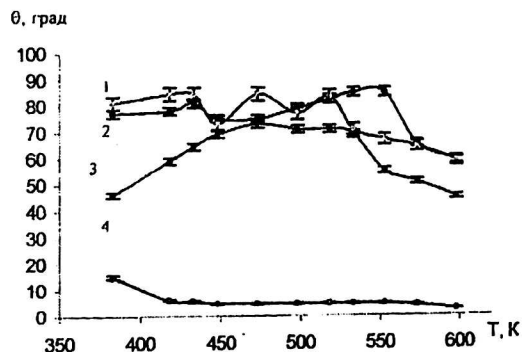
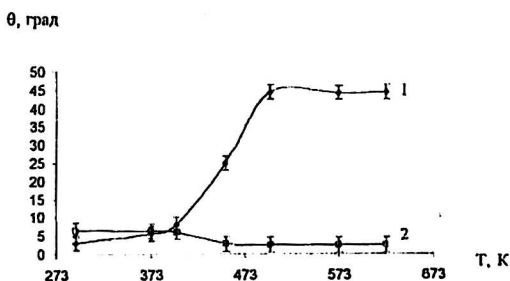


Рис. 2. Углы смачивания водой (1–3) и α -бромнафталином (4) полиимидных покрытий при формировании:

- 1 — смесь полиимидообразующих компонентов;
- 2 — размягчаемый полиимид на основе диаминна *P* и диангирида ДАДФО;
- 3 — *N*-фенилпараоксифенилполипиромеллитимид;
- 4 — угол смачивания α -бромнафталином *N*-фенилпараоксифенилполипиромеллитимида

Как следует из данных рис. 1, поверхность диоксида кремния при температурах 353–498 К претерпевает гидрофобизацию. При температуре, превышающей ~498 К, зависимость величины угла смачивания от температуры обработки выходит на плато. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с ранее опубликованными [4].

Изменение свободной поверхностной энергии полиимидов представлено рис. 3. Уменьшение свободной поверхностной энергии *N*-фенилпараоксифенилполипиромеллитимида на 15–18 % в диапазоне температур обработки 373–473 К, проявляемое в гидрофобизации поверхности, связано, по-видимому, с химической природой полимера и интенсивным выделением имида-

зационной воды, что подтверждается данными анализа инфракрасных спектров для пленок [5, 6]. При температурах обработки 473—553 К изменений свободной поверхностной энергии и угла смачивания водой не происходит; в диапазоне температур 553—573 К наблюдается заметная гидрофилизация поверхности полимера, свободная поверхностная энергия возрастает до исходных значений за счет увеличения ее полярной составляющей. Не исключено, что гидрофилизация поверхности связана с термоокислительными процессами, что в особенности характерно для тонких полимерных пленок [6].

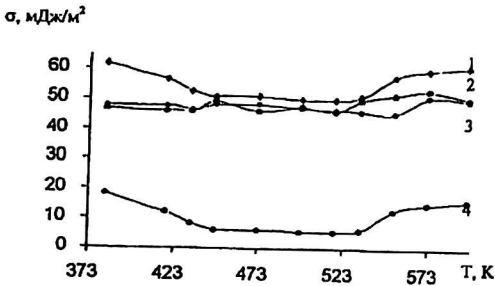


Рис. 3. Свободная поверхностная энергия полиимидного покрытия при различных температурах обработки:
 1 — *N*-фенилпараоксифенилполипиромеллитимид; 2 — полярная составляющая; 3 — размягчаемый полиимид на основе диамина *P* и диангирида ДАДФО; 4 — смесь полиимидообразующих компонентов

Для покрытий, сформированных из полиимидообразующих компонентов и полиимида на основе диамина *P* и диангирида ДАДФО, изменений свободной поверхностной энергии не происходит вплоть до ~523 К, затем ее величина возрастает на ~20 %. При этом, как и для *N*-фенилпараоксифенилполипиромеллитимида, наблюдается гидрофилизация поверхности исследованных полимеров. Для покрытий, сформированных из смеси полиимидообразующих компонентов, температура, при которой угол смачивания водой начинает уменьшаться, составляет ~523 К, а для полиимида на основе диамина *P* и диангирида ДАДФО — 553 К. Указанные обстоятельства также свидетельствуют о термоокислительных процессах, происходящих на поверхности тонких пленок, поскольку известно, что наличие в диаминной или диангидридной части шарнирных связей снижает термостойкость полиимидов [7].

Представляет интерес исследование состояния поверхности сформированных покрытий в процессе их сушки. На рис. 4 показано изменение свободной поверхностной энергии полиамидокислотных покрытий при температуре ~373 К. Как следует из экспериментальных данных, свободная поверхностная энергия *N*-фенилпараоксифенилполипиромеллитимида при сушке уменьшается, что связано, по-видимому, с протекающей имидизацией.

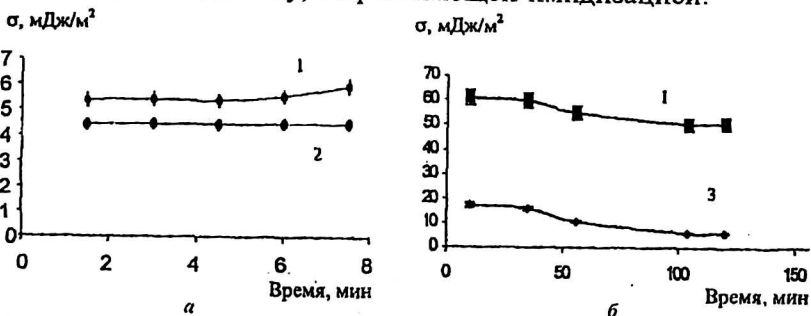


Рис. 4. Зависимость свободной поверхностной энергии полиамидокислот-полимеров размягченного полиимида (а) и *N*-фенилпараоксифенилполипиромеллитимида (б) от продолжительности обработки при $T = (373 \pm 10) \text{ К}$:
 1 — свободная поверхностная энергия; 2 — дисперсионная составляющая свободной поверхностной энергии; 3 — полярная составляющая свободной поверхностной энергии

Таким образом, в результате экспериментов установлено, что поверхность диоксида кремния с тонким полиимидным покрытием в процессе его формирования претерпевает гидрофобизацию, при этом угол смачивания водой возрастает приблизительно в девять раз.

Характер изменения свободной поверхностной энергии полиимидных покрытий в процессе имидизации зависит в первую очередь от химической природы полимера: для размягчаемых полиимидов абсолютное значение свободной поверхностной энергии меньше на ~15 % по сравнению с *N*-фенилпараоксифенилполипиромеллитимидом.

Обнаружено, что для *N*-фенилпараоксифенилполипиромеллитимида в диапазоне температур обработки 373—473 К характерно уменьшение свободной поверхностной энергии на 15—18 %, проявляемое в гидрофобизации поверхности. При температурах 553—573 К происходит заметная гидрофилизация поверхности, свободная поверхностная энергия возрастает до исходных значений. Не исключено, что увеличение свободной поверхностной энергии при температурах $T = 523 - 553$ К, характерное для исследованных полиимидных покрытий, связано с термоокислительными процессами на их поверхности.

Л и т е р а т у р а

1. Цой Б., Карташов Э. М., Шевелев В. В., Валишин А. А. Разрушение тонких полимерных пленок и волокон. — М.: Химия, 1997. — 344 с.
2. Мельникова Н. Б., Игнатов В. И., Должикова В. И., Сумм Б. Д. // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 6. С. 413.
3. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: наука и технология/Пер с англ. — М.: Мир, 1991. — 484 с.
4. Боков Ю. С., Корсаков В. С., Лаврищев В. П., Лубашевская А. В., Мишачев В. И. Введение в фотолитографию/Под ред. В. П. Лаврищева. — М.: Энергия, 1977. — 400 с.
5. Дьяконова О. В., Котов В. В., Селеменев В. Ф., Воищев В. С. // Журнал физической химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1275.
6. Котов В. В., Дьяконова О. В., Селеменев В. Ф., Воищев В. С. // Там же. 2000. Т. 74. № 8. С. 1497.
7. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. — Л.: Наука, 1983. — 328 с.

Free surface energy of thin polyimide films under their formation by silicon dioxide covering

A. A. Zhukow

Moscow Central Research Institute " Cyclone", Moscow, Russia

The changes of the values of free surface energy for the polyamidoacid and polyimide layers covering the silicon dioxide and prepared by the thermal imidization have been investigated by the method of wetting. It is shown, that the character of changes of free surface energy of polyimide layers during the imidization process depends on the chemical nature of the polymer first of all: the absolute value of the free surface energy is 15 % less for the imidized softened polyimides compared with the N-phenylparaoxyphenylpolypyromellitimide. It is also revealed, that for the studied polyimide layers the increase of the values of free surface energy at $T = 523 - 553$ K is typical; this increase is caused by the surface hydrophyllization.