

5. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения азотированных структур SiO₂/Si / В. Б. Оджаяев [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – Т. 89, № 4. – С. 498–504.
6. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М: Мир, Бином; 2006. – 438 с.
7. Тарасевич, Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. / Б. Н. Тарасевич, – М: МГУ; 2012, – 54 с.
8. Brinkevich, S. D. Radiation-Induced Processes in Diazoquinone–Novolac Resist Films under Irradiation with ⁶⁰Co γ-Rays / S. D. Brinkevich [et al.] // High Energy Chemistry. – 2021. – V. 55, №. 1 – P. 65–74.
9. Спектры НПВО имплантированных ионами бора пленок диазохинонноволочного фоторезиста на кремнии / В. С. Просолович, Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, Е. В. Гринюк, Ю. Н. Янковский // «Взаимодействие излучений с твердым телом». Материалы 13 межд. конф. Минск. 30.09-3.10.2019. – Мн., Изд. Центр БГУ, 2019. – С.169–171.
10. Brinkevich, S. D. Modification of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films by the Implantation of Antimony Ions / S. D. Brinkevich, D. I. Brinkevich, V. S. Prosolovich // Russian Microelectronics. – 2021. – V. 50, N.1 – P. 33–38.
11. DNQ-novolac photoresist revisited: 1H and 13C NMR evidence for a novel photoreaction mechanism / Debmalaya Roy [et al.] // Magnetic resonance in chemistry. – 2003. – V. 41. – P. 84–90.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК НА КРЕМНИИ

**Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, Ю. Н. Янковский¹, В. Ф. Колос²,
О. А. Зубова², С. А. Вабищевич³, Н. В. Вабищевич³**

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Prosolovich@bsu.by*

²⁾ *ОАО «Интеграл» - управляющая компания холдинга «Интеграл»,
ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Беларусь*

³⁾ *Полоцкий государственный университет, ул. Блохина, 29, 211440, Новополоцк, Беларусь,
e-mail: vabser@tut.by*

Исследованы оптические и прочностные свойства пленок полиимида PI-2610, нанесенных на поверхность пластин монокристаллического кремни методом центрифугирования. Установлено, что они ведут себя как упругопластические материалы. Микротвердость пленки, измеренная при нагрузке 2 г, составляла ~ 0,5 ГПа. В спектре нарушенного полного внутреннего отражения полиимида PI-2610 присутствуют полосы колебаний 5-членного кольца и валентных колебаний групп C-N_{st} и CO-C_{st}. Наиболее интенсивной полосой в спектре нарушенного полного внутреннего отражения является полоса деформационных колебаний C-H с максимумом при 734 см⁻¹. Полоса при ~ 1700 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями двойной связи C=O, имеет два близкорасположенных максимума при 1706 и 1692 см⁻¹, что свидетельствует о двух вариантах силового поля вокруг связи C=O. Обнаружено присутствие в спектрах полиимида PI-2610 гидроксильных O-H групп, обусловленных присутствием остаточной воды в структуре полиимида.

Ключевые слова: жертвенный слой; жидкие композиции; полиимид; микротвердость; нарушенное полное внутреннее отражение; адгезия.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF POLYIMIDE FILMS ON SILICON

D. I. Brinkevich¹, V. S. Prosolovich¹, Y. N. Yankovski¹, V. F. Kolos²,
O. A. Zubova², S. A. Vabishchvich³, N. V. Vabishchvich³

¹) *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

²) *JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, 121A Kazintsa Street, 220108, Minsk, Belarus*

³) *Polotski State University, Blohina str. 29, 211440 Novopolotsk, Belarus*

Corresponding author: V. S. Prosolovich (prosolovich@bsu.by)

Optical and strength properties of polyimide PI-2610 films deposited on the surface of single-crystal silicon wafers by centrifugation are investigated. It has been established that they behave like elastoplastic materials. The microhardness of the film measured at a load of 2 g was ~ 0.5 GPa. In the spectrum of the polyimide PI-2610, there are bands of vibrations of the 5-membered ring and valence vibrations of the C-Th and CO-Sv groups. The most intense band in the spectrum of the ATR is the band of deformation vibrations C-H with a maximum at 734 cm^{-1} . The band at $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, caused by valence vibrations of the C=O double bond, has two closely spaced maxima at 1706 and 1692 cm^{-1} , which indicates two variants of the force field around the C=O bond. The presence of hydroxyl O-H groups in the spectra of polyimide PI-2610 was detected due to the presence of residual water in the polyimide structure.

Key words: sacrificial layer; liquid compositions; polyimide; microhardness; disturbed total internal reflection; adhesion.

ВВЕДЕНИЕ

Полиимидные плёнки при производстве изделий микроэлектроники используются в качестве жертвенного слоя. В ней путём плазменного травления через жёсткую маску вскрываются контакты к слоям, которые находятся под полиимидом. Затем на пленку наносятся необходимые слои (например, диэлектрики, такие как нитрид или оксид кремния, металлы), создаётся топологический рисунок. Далее удаление полиимиды происходит в кислородной плазме, и сформированная на нём многослойная структура как бы повисает в воздухе, держась за подложку только в местах контактов к нижележащим слоям. Такая подвесная конструкция необходима для ряда изделий микроэлектроники, например, для неохлаждаемых фотоприёмных устройств (микроболометров), которые используются в тепловизионных системах. Целью настоящей работы являлось исследование оптических и прочностных свойств пленок на основе полиамида.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки полиимиды PI-2610 толщиной 2,5 мкм наносились на поверхность Si методом центрифугирования. В качестве подложек использовались пластины (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111). Сушка пленки проводилась при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере N_2 . Имидизация выполнялась при $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Микроиндентирование осуществлялось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике [1]. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 1–50 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. Погрешность измерений

микротвердости (H) составляла 2,5 % (с доверительной вероятностью 0,95). Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) регистрировались при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH). Разрешение составляло не хуже 2 см^{-1} , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При нагрузке 1 г до 60 % отпечатков после снятия нагрузки частично или полностью восстанавливались, уменьшаясь в размерах или полностью исчезали. Однако уже при нагрузке 5 г эффект восстановления отпечатка не столь выражен – имело место только искажение формы отпечатка. Форма отпечатков индентора в полиимидной пленке на кремнии была схожа с отпечатками, наблюдавшимися в других полимерных пленках на кремнии (полиметилметакрилат [3] и диазохинонноволачные фоторезисты [4]). После снятия нагрузки форма отпечатков бочковидная для всех нагрузок, что свидетельствует о наличии в пленке растягивающих напряжений, образующихся при сушке пленки. Параллельно сторонам отпечатка наблюдались навалы сферической формы, обусловленные выносом (выдавливанием) материала из-под индентора. На фоне навалов наблюдались темные замкнутые линии по форме близкие к концентрическим окружностям. Предположительно это складки на поверхности навалов. Трещин в углах отпечатков не наблюдалось. Полученные экспериментальные данные указывают на упругопластический характер деформации пленок полиимида PI-2610.

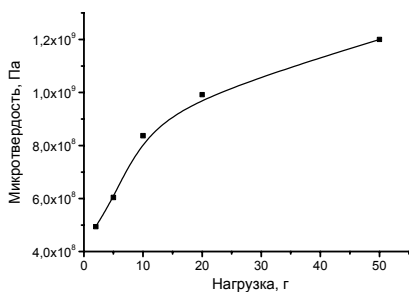


Рисунок 1. Зависимость микротвердости от нагрузки для пленок полиимида PI-2610/кремний

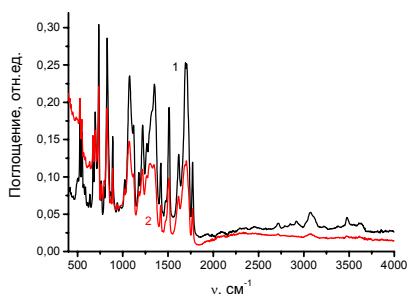


Рисунок 2. Спектры НПВО пленок полиимида PI-2610 (1) и структур PI/Si (2)

Зависимость восстановленной микротвердости от нагрузки для структур полиимид PI-2610/кремний представлена на рис. 1. Когда глубина проникновения индентора не превышает половины толщины пленки (нагрузка 2 г), значения микротвердости, соответствующие истинной микротвердости полиимида PI-2610, составляли $\sim 0,5$ ГПа. При увеличении нагрузки начинает сказываться влияние твердой кремниевой подложки и микротвердость возрастает. Особенно резкий рост микротвердости наблюдается при приближении и пересечении индентором границы раздела полиимид/кремний. В исследованной пленке индентор достигал границы раздела полиимид/кремний при нагрузке 5 г, при этой же нагрузке начинался существенный рост измеряемой микротвердости. Отметим, что адгезия полиимидной пленки

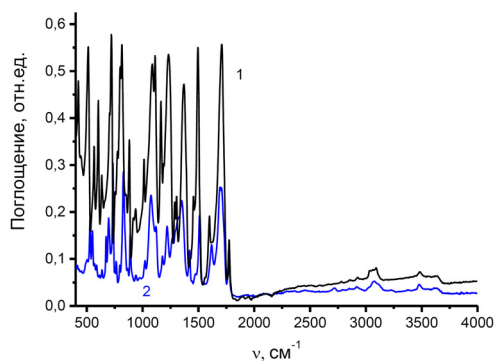


Рисунок 3. Спектры НПВО пленок полиимида PI-2610 (1) и полиимида марки каптон (2)

максимума при 1349 см^{-1} в PI/Si присутствует также широкий максимум при $\sim 1250\text{ см}^{-1}$. Вероятнее всего, он обусловлен влиянием кремниевой подложки. Известно [5], что в спектрах НПВО кремния наблюдается полоса с максимумом при $\sim 1240\text{ см}^{-1}$, связанная с образованием комплексов Si_xO_y у поверхности кремния. Как известно [2], эффективная глубина проникновения поля в исследуемый образец при НПВО ($d_{\text{эф}}$) составляет $\sim 0,5$ длины волны зондирующего излучения. При частоте $\sim 1200\text{ см}^{-1}$ $d_{\text{эф}} \sim 4,5\text{ мкм}$, что превышает толщину пленки полиимида PI-2610.

С эффектом проникновения зондирующего поля в кремниевую подложку связан также эффект подъема фона спектра НПВО структуры PI/Si при волновых числах менее 800 см^{-1} . Более низкая интенсивность спектра структуры PI/Si по сравнению со спектром пленки PI обусловлена условиями измерений – более слабым прижимом структуры PI/Si к источнику излучения. Это приводит к возникновению воздушного зазора между образцом и источником излучения и, соответственно, к увеличению рассеяния в этом зазоре.

Спектр НПВО фоторезистивной пленки PI-2610 близок к спектру пиррола, однако отличается от спектра полиимида марки каптон (рис. 3). Как и в пирроле, в спектре полиимида PI-2610 присутствуют полосы колебаний 5-членного кольца ($1511, 1474$ и 1419 см^{-1}) и валентных колебаний группы $\text{CO}-\text{C}_{\text{st}}$ ($1014, 1048$ и 1074 см^{-1}) [6]. Наиболее интенсивной полосой в спектре НПВО (как и в пирроле) является полоса деформационных колебаний C-H с максимумом при 734 см^{-1} . Полосы в диапазоне $1200\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ ($1266, 1319$ и 1349 см^{-1}) связаны с валентными колебаниями связи C-N_{st} [7]. Валентными асимметричными колебаниями двойной связи C=O в имидном цикле обусловлена полоса при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ [6, 8]. Она имеет два близкорасположенных максимума – 1706 и 1692 см^{-1} (рис. 3), что свидетельствует о двух вариантах силового поля вокруг связи C=O. Не исключено, что это обусловлено двумя разными (несимметричными) положениями этой связи в имидном кольце. Полос с максимумами при $\sim 3400\text{ см}^{-1}$, присущих валентным колебаниям N-H связей в пирроле и лактамах, в спектрах НПВО полиимидной композиции PI-2610 не наблюдалось.

В спектре НПВО PI-2610 присутствует полоса с максимумом при 3077 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями C-H связей имидного кольца. Отметим, что аналогичная полоса, наблюдавшаяся в спектрах каптона (рис. 3), обладала 3 максимумами, что указывает на 3 разных несимметричных положения этой связи в струк-

PI-2610 к кремнию низкая – пленка достаточно легко отделяется от поверхности пластины. На рис. 2 приведены спектры НПВО пленки полиимида PI-2610 на кремнии (PI/Si) и этой же пленки, отделенной от кремниевой пластины (пленка PI). Оба спектра в большинстве спектральных диапазонов совпадают.

Исключение составляет только полоса в диапазоне $1240\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, которая в пленках PI и PI/Si имеет заметные отличия. Так в пленке PI имеется ярко выраженный максимум при 1349 см^{-1} , в то время как в PI/Si наблюдается два максимума одинаковой интенсивности. Кроме

туре каптона [9]. Наблюдался также ряд слабых полос с максимумами при 2916, 2851, 2792 и 2720 см^{-1} , обусловленных асимметричными и симметричными валентными колебаниями CH_2 и CH_3 групп. Первые две полосы этой группы связаны с колебаниями С-Н связей в метоксигруппе. Следует также отметить наличие в спектре НПВО полос, обусловленных валентными колебаниями свободных (3630 см^{-1}) и связанных водородной связью (3490 см^{-1}) гидроксильных О-Н групп (рис. 3). Соотношение интенсивностей этих полос указывает на преобладание связанных гидроксильных групп в структуре полиимида. Аналогичные полосы в полиимиде марки каптон наблюдались в работе [9] и были обусловлены присутствием остаточной воды в структуре полиимида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что пленки полиимидной композиции (полиимида PI-2610) ведут себя как упругопластические материалы. Микротвердость пленки полиимида PI-2610 составляет $\sim 0,5$ ГПа. В спектре НПВО полиимида PI-2610 присутствуют полосы колебаний 5-членного кольца (1511, 1474 и 1419 см^{-1}) и валентных колебаний групп С- N_{st} (1266, 1319 и 1349 см^{-1}) и СО- C_{st} (1014, 1048 и 1074 см^{-1}). Наиболее интенсивной полосой в спектре НПВО (как и в пирроле) является полоса деформационных колебаний С-Н с максимумом при 734 см^{-1} . Полоса при ~ 1700 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями двойной связи С=О, имеет два близкорасположенных максимума при 1706 и 1692 см^{-1} , что свидетельствует о двух вариантах силового поля вокруг связи С=О. В спектрах полиимида PI-2610 наблюдались полосы колебаний свободных (3630 см^{-1}) и связанных водородной связью (3490 см^{-1}) гидроксильных О-Н групп, обусловленных присутствием остаточной воды в пленке полиимидной композиции. При волновых числах менее 800 см^{-1} наблюдается увеличение фонового поглощения структуры PI/Si, обусловленное проникновением зондирующего поля в кремниевую подложку. Проведено сравнение спектров НПВО полиимида PI-2610 со спектрами пиррола и полиимида марки каптон.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бринкевич Д. И. Физико-механические свойства эпитаксиальных слоев GaP / Д. И. Бринкевич, Н. В. Вабищевич, С. А. Вабищевич // Вестник Полоцкого университета. Серия С. – 2010. – № 9. – С.92–97.
2. Modification of diazoquinone–novolac photoresist films beyond the region of implantation of B^+ ions / S. D. Brinkevich [et al.] // High energy chemistry. – 2020. – V.54, № 5. – P.342–351.
3. Микротвердость структур полимер–кремний / Н. В. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого университета. Серия С. – 2009. – № 9. – С.97–102.
4. Прочностные свойства структур фоторезист-кремний, γ -облученных и имплантированных ионами B^+ и P^7 / С. А. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С.–2016. – № 12. – С.30–36.
5. Growth oxygen-containing defects in silicon grown in a weak vertical magnetic field / D. I. Brinkevich [et al.] // Russian Microelectronics – 2011. – V.40, № 4. – P.290–293.
6. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
7. Преч, Э Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер – М: Мир, Бином; 2006. 438 с.
8. Исследование молекулярной ориентации в поверхностных слоях полиимидных пленок методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения в области основных колебательных полос / И. В. Хейнонен [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1998. – Т.40, № 9. – С.1526–1530.
9. Processes Induced in DLC/Polyimide Structures by Irradiation with ^{60}Co γ -Rays / A. A. Kharchenko [et al.] // High Energy Chemistry. – 2022. – V. 56, N 5. – P. 354–362.