

СПЕКТРЫ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА

Д.И. Бринкевич¹⁾, Е.В. Гринюк^{1), 4)}, В.С. Просолович¹⁾,
В.В. Колос²⁾, О.А. Зубова²⁾, С.Б. Ластовский³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by

²⁾ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,
ул. Казинца 121А, Минск 220108, Беларусь, VVKolos@integral.by, OZubova@integral.by

³⁾Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. Петруся Бровки 19, Минск 220072, Беларусь, lastov@ifttp.bas-net.by

⁴⁾Учреждение Белорусского государственного университета «НИИ физико-химических проблем», ул. Ленинградская 14, Минск 220006, Беларусь, grinyuk@tut.by

Исследованы спектры нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹ облученных электронами пленок полиимида PI-2610, нанесенных на кремний методом центрифугирования. Облучение электронами с энергией 5 МэВ выполнялось на линейном ускорителе У-003 в интервале доз 1·10¹⁴ - 2·10¹⁵ см⁻². Установлено, что в области валентных колебаний С-Н и О-Н связей наблюдалась существенная трансформация спектра НПВО, которая, вероятнее всего, обусловлено радиационно-индуцированными процессами на побочных продуктах синтеза полиимида, а также остаточных растворителях. Наблюдалось снижение интенсивности полос, обусловленных ассиметричными и симметричными валентными колебаниями С-Н₂ связей. При этом интенсивности полос валентные колебаний С-Н и N-H связей изменялись слабо. По радиационной стойкости пленки PI-2610 близки к каптону.

Ключевые слова: полиимид; кремний; облучение электронами; нарушенное полное внутреннее отражение.

ATTENUATED TOTAL REFLECTION SPECTRA OF ELECTRON-IRRADIATED POLYIMIDE FILMS

D.I. Brinkevich¹⁾, E.V. Grinyuk^{1), 4)}, V.S. Prosolovich¹⁾,
V.V. Kolos²⁾, O.A. Zubova²⁾, S.B. Lastovskii³⁾

¹⁾Belarusian State University,

4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by

²⁾JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company,
121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, VVKolos@integral.by, OZubova@integral.by

³⁾Scientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus,
19 Petrus Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, lastov@ifttp.bas-net.by

⁴⁾Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University
14 Leningradskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, grinyuk@tut.by

The spectra of attenuated total reflection in the wavenumber range 400-4000 cm⁻¹ of electron-irradiated films of polyimide PI-2610 deposited on single-crystal silicon wafers by centrifugation are studied. The films were irradiated by electrons with energy of 5 MeV on a U-003 linear electron accelerator at doses of 1·10¹⁴-2·10¹⁵ cm⁻². The density of the electron beam 1·10¹² cm⁻²·s⁻¹ was monitored by means of a Faraday cylinder. The temperature of the samples in the process was not higher than 310 K. A significant transformation of the ATR spectrum was observed in the region of stretching vibrations of C-H and O-H bonds, which is most likely due to radiation-induced processes on by-products of polyimide synthesis, as well as residual solvents. The radiation resistance of PI-2610 is close to that of Kapton. A decrease in the intensity of the bands due to asymmetric and symmetric stretching vibrations of C-H₂ bonds was observed. At the same time, the intensities of the bands of stretching vibrations of C-H and N-H bonds changed slightly.

Keywords: polyimide; silicon; electron irradiation; attenuated total reflection.

Введение

В настоящее время проводятся активные исследования применения полиимидных пленок в качестве высокотемпературных жертвенных слоёв, необходимых в условиях бескорпусной сборки для изоляции и изготовления масок при пайке [1]. Это обусловлено тем, что полиимид химически стоек к органическим растворителям, снимается с кремниевой подложки только в сильных кислотах и щелочах, а также в плазме кислорода. Он обладает высокой термической стойкостью.

Целью настоящей работы являлось исследование модификации при облучении электронами спектров нарушенного полного внутреннего отражения пленок полиимида PI-2610 на кремнии.

Основная часть

Пленки полиимида PI-2610 (производитель HD MicroSystems) 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 °С в атмосфере N₂. Имидизация выполнялась при 300 °С.

Облучение электронами с энергией 5 МэВ производилось на линейном ускорителе У-003 в интервале доз $1 \cdot 10^{14}$ - $2 \cdot 10^{15}$ см⁻². Плотность электронного пучка - $1 \cdot 10^{12}$ см⁻²·с⁻¹. Температура образцов в процессе облучения не превышала 310 К.

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) регистрировались при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел $\nu = 400$ – 4000 см⁻¹ ИК-Фурье спектрофотометром ALPNA (Bruker Optik GmbH) с разрешением не хуже 2 см⁻¹. Количество сканов – 24. Перед каждым измерением проводилась коррекция фона [2].

После облучения электронами дозой до $2 \cdot 10^{15}$ см⁻² полиимидных пленок изменения интенсивностей полос деформационных колебаний не наблюдались (рис. 1в),

а в области валентных колебаний С-С и С-О связей были выражены слабо (рис. 1б).

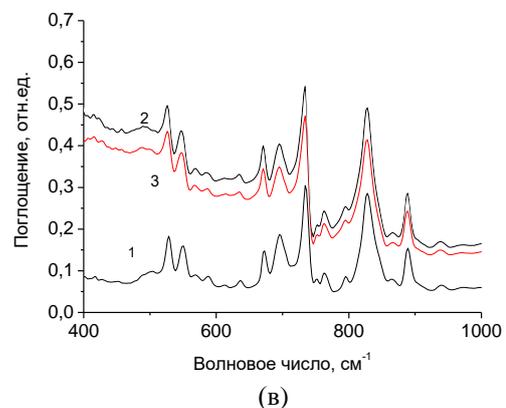
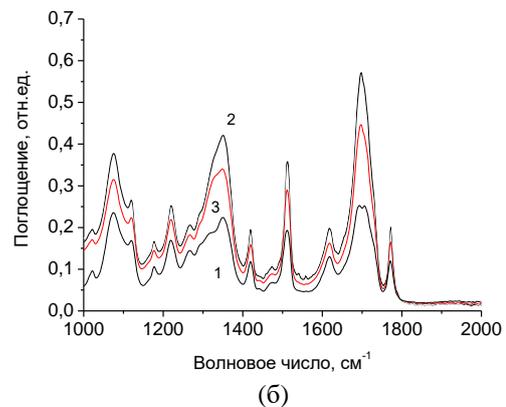
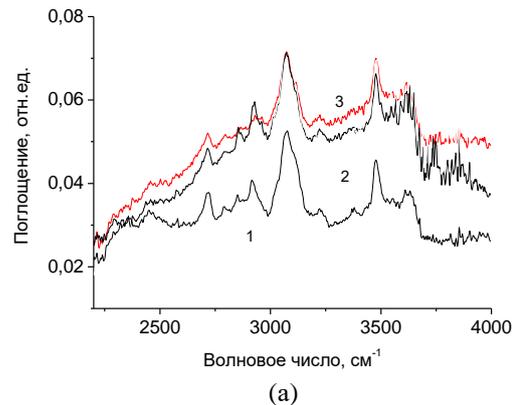


Рис. 1. Спектры НПВО исходной пленки полиимида (1) и облученных структур полиимид/Si дозами $1 \cdot 10^{14}$ (2) и $2 \cdot 10^{15}$ (3) в области валентных колебаний С-Н и N-Н связей (а), валентных одиночных и двойных С-С и С-О связей (б); деформационных связей (в)

Существенная трансформация спектра нарушенного полного внутреннего отражения наблюдалась в области валентных колебаний О-Н, С-Н и N-Н связей (рис. 1а), что, вероятнее всего, обусловлено радиационно-индуцированными процессами

на побочных продуктах синтеза полиимида, а также остаточных растворителях [3]. Так при увеличении дозы с $1 \cdot 10^{14}$ до $2 \cdot 10^{15}$ см^{-2} интенсивность полос НПВО при ~ 2840 и 2915 см^{-1} , обусловленных ассиметричными и симметричными валентными колебаниями С-Н₂ связей, снижается (примерно в 3 раза). При этом интенсивности полос с максимумами при 3077 см^{-1} (валентные колебания С-Н связи имидного кольца) и 3480 см^{-1} (валентные колебания N-H связи) изменяются незначительно (\sim на 20 %), а полоса при 2710 см^{-1} стабильна. В области колебаний О-Н связей ($\nu > 3500$ см^{-1}) в облученных образцах наблюдалось усиление шума, которое не коррелировало с ростом дозы облучения (рис.1в). Указанное обстоятельство не позволило достаточно точно определить снижение интенсивности полосы с максимумом при ~ 3600 см^{-1} , связанной с валентными колебаниями О-Н связей.

Интересно, что полоса с максимумом при ~ 1700 см^{-1} , обусловленная валентными ассиметричными колебаниями двойной С=О связи в имидном цикле, в исходных пленках имела два близкорасположенных максимума (1706 и 1692 см^{-1}), при облучении трансформировалась в полосу с одним максимумом при 1699 см^{-1} .

Отметим, что поведение полиимида PI-2610 при дозах электронного облучения до $2 \cdot 10^{15}$ см^{-2} сходно с поведением пленок каптона, который является радиационно-стойким и применяется при изготовлении магнитов ускорителей [4].

Заключение

Пленки полиимида PI-2610 на кремнии при облучении электронами дозой до $2 \cdot 10^{15}$ см^{-2} достаточно стабильны. Существенная трансформация спектра НПВО наблюдалась только в области валентных колебаний С-Н и О-Н связей, что обусловлено радиационно-индуцированными процессами на побочных продуктах синтеза полиимида и остаточных растворителях. Заметного снижения интенсивности полос поглощения, обусловленных колебаниями скелета ароматического кольца, имидного цикла, одиночных и двойных С-С и С-О связей и имидных С=О связей не было отмечено. Радиационная стойкость PI-2610 близка к каптону.

Библиографические ссылки

1. Zawierta M., Martyniuk M., Jeffery R.D., Putrino G., Keating A., Dilusha Silva K. K. M. B., Faraone L. Control of Sidewall Profile in Dry Plasma Etching of Polyimide *Journal of Microelectromechanical Systems* 2017; 26(3): 593-600.
2. Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста за областью внедрения ионов В⁺ *Химия высоких энергий* 2020; 54(5): 377-386.
3. Харченко А.А., Федотова Ю.А., Зур И.А., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В. и др. Радиационно-индуцированные процессы в структурах DLC/полиимид при облучении γ -квантами ⁶⁰Со. *Химия высоких энергий* 2022; 56(5): 378-387.
4. Петров В.В., Пупков Ю.А. Радиационная стойкость изоляционных материалов магнитных систем ускорителей *Журнал технической физики* 2016; 86(7): 65-68.