

06;12

## Исследование оптических свойств системы полиимидная пленка—стекло

© В.В. Баковец,<sup>1</sup> Б.М. Аюпов,<sup>1</sup> В.С. Данилович,<sup>1</sup> Е.А. Максимовский,<sup>1</sup> В.Н. Федоринин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия  
e-mail: becambe@che.nsk.su

<sup>2</sup> Новосибирский филиал Института физики полупроводников СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

(Поступило в Редакцию 8 декабря 2008 г.)

Методом монохроматической нулевой эллипсометрии при использовании многослойных оптических моделей системы органическая пленка—стеклянная подложка исследованы процессы проникновения паров воды в воздушную прослойку между полиимидной пленкой и подложкой и зарегистрированы изменения оптических параметров этой системы. На основании анализа электронно-микроскопических изображений поверхностей подложки и пленки предложены модели проникновения паров воды в эту прослойку.

PACS: 82.35.Gh, 78.68.+m, 61.43.Fs

Уникальность структуры „полиимидная пленка—стекло“ состоит в том, что взаимодействие данных материалов характеризуется низкими адгезионными характеристиками. При воздействии на данную структуру полярного растворителя происходит механическое разделение полиимидной пленки и стекла. Данное свойство структуры полиимидная пленка—стекло позволяет создавать сложные изделия микросистемной техники (МСТ) и применить технологию интегральной сборки, когда элементы отдельных конструкций изделия МСТ формируются на различных технологических носителях. Примером таких изделий может служить матричный оптико-механический приемник ИК-излучения [1,2] с размерностью одного элемента  $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}$ , количество элементов  $4 \cdot 10^4$ . При создании матричного приемника в качестве основы использовалась полиимидная пленка, на которую наносились слои диэлектриков и металлов. Методами фотолитографии формировались элементы конструкции приемников. После интегральной сборки элементов конструкции проводилось отделение собранной матричной структуры мембранных элементов от технологической подложки. Отделение пленки от технологической подложки осуществлялось путем изменения адгезионных свойств полиимидной пленки к стеклу за счет абсорбционного проникновения воды между пленкой и подложкой. В ряде случаев при отделении собранной матрицы отмечалось разрушение мембранных элементов. Для понимания процессов отделения и разрушения мембранных элементов изучалась микроструктура полиимидного слоя, поверхность самой подложки и граница раздела между ними. Строение подобных многослойных структур исследовалось с помощью сканирующей электронной микроскопии и эллипсометрии.

Целью настоящей работы является исследование сложного строения системы органическая пленка—граница раздела—стеклянная подложка и изучение из-

менений адгезионных свойств границы раздела пленка—подложка и оптических параметров структуры в целом в атмосфере с изменяющейся влажностью.

В работе использовались стекла К8 состава:  $\text{SiO}_2$  — 68.9,  $\text{B}_2\text{O}_3$  — 11.11,  $\text{BaO}$  — 2.8,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 10.4,  $\text{K}_2\text{O}$  — 6.5,  $\text{As}_2\text{O}_3$  — 0.3 wt.% [3] с дополнительной полировкой планарной стороны на войлочном полировальнике с водной суспензией полировального порошка диоксида церия. В качестве полиимидных пленок использовался полимер, полученный на основе полиамидокислоты с последующей термической имидизацией. Раствор полиамидокислоты наносили путем центрифугирования на поверхности стеклянных подложек размером  $50 \times 50 \text{ mm}$ , вращающихся со скоростью  $1200 \text{ min}^{-1}$ .

Измерение толщины полиимидных пленок и определение оптических параметров структуры осуществлялось методом нулевой монохроматической эллипсометрии. Использовался эллипсометр с оптической схемой по ходу луча: источник света (одномодовый лазер ЛГН-208Б с  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ )—поляризатор—компенсатор—образец—анализатор—приемник света. Соответствие показаний азимутальных шкал поляризатора, компенсатора и анализатора положению их оптических осей относительно плоскости падения достигалось по методике, предложенной ранее одним из авторов настоящей статьи [4]. Определение параметров поляризации отраженного света по углам гашения поляризатора и анализатора при положении быстрой оси компенсатора при  $-45^\circ 00'$  проводилось по формулам, данным в работе [5]. Решение обратных задач проводилось путем минимизации целевой функции  $S$ :

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{\Psi_{i \text{ exp}} - \Psi_{i \text{ calc}}}{\delta \Psi_{i \text{ exp}}} \right)^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{\Delta_{i \text{ exp}} - \Delta_{i \text{ calc}}}{\delta \Delta_{i \text{ exp}}} \right)^2, \quad (1)$$

где  $N$  — число углов падения света на образец,  $\Psi_{i \text{ calc}}$ ,  $\Delta_{i \text{ calc}}$  — расчетные углы  $\Psi$  и  $\Delta$  для  $i$ -го угла падения

Таблица 1. Оптические параметры системы полиимидная пленка–стекло и толщина слоев

Образец 1. Слой	n	k	d, nm	Образец 2–точка 1. Слой	n	k	d, mm
Полиимидная пленка	1.69	0.002	48.2	Полиимидная пленка	1.66	0.002	49.2
Воздушная прослойка	<u>1.02</u>	<u>0.002</u>	<u>4.5</u>	Воздушная прослойка	<u>1.03</u>	<u>0.002</u>	<u>4.6</u>
Стекло	1.55	0.002	$\alpha = 0^\circ 07'$	Стекло	1.51	0.002	$\alpha = 0^\circ 04'$
Образец 2–точка 2				Образец 2–точка 3			
Полиимидная пленка	1.66	0.002	49.1	Полиимидная пленка	1.66	0.002	50.2
Воздушная прослойка	<u>1.01</u>	<u>0.002</u>	<u>4.6</u>	Воздушная прослойка	<u>1</u>	<u>0.002</u>	<u>4.6</u>
Стекло	1.51	0.002	$\alpha = 0^\circ 04'$	Стекло	1.5	0.002	$\alpha = 0^\circ 05'$
Образец 2–точка 4				Образец 2–точка 5			
Полиимидная пленка	1.66	0.002	48.5	Полиимидная пленка	1.66	0.002	48.7
Воздушная прослойка	<u>1</u>	<u>0.002</u>	<u>4.6</u>	Воздушная прослойка	<u>1</u>	<u>0.002</u>	<u>4.5</u>
Стекло	1.5	0.002	$\alpha = 0^\circ 06'$	Стекло	1.5	0.002	$\alpha = 0^\circ 06'$

по принятой модели,  $\Psi_{i \text{ exp}}$ ,  $\Delta_{i \text{ exp}}$  — экспериментально определенные углы со случайными погрешностями  $\delta\Psi_{i \text{ exp}}$ ,  $\delta\Delta_{i \text{ exp}}$ .

Для исследования влияния влажности атмосферы на оптические параметры структуры полиимидная пленка–стеклянная подложка образцы помещали в атмосферу воздуха, насыщенного парами воды, при  $20^\circ\text{C}$  на трое суток и затем проводили определение параметров поляризации отраженного света в зависимости от угла падения света на образец. Повторяя процесс, доводили оптические параметры структуры до стационарного состояния. Затем образец помещали в эксикатор над осушителем  $\text{В}_2\text{O}_5$  на трое суток, и повторяя операции, доводили оптические параметры структуры до стационарных значений.

Морфологию поверхности стеклянной пластины, поверхности пленки и ее субструктуру исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6700F. Так как морфологический анализ поверхности стеклянной пластины показал наличие поверхностной трещиноватости, то моделирование структуры проводили, принимая наличие воздуха в трещинах как эффективную однородную по толщине воздушную прослойку.

При решении обратных задач в монохроматической нулевой эллипсомерии последовательно использовались одно-, дву- и четырехслойные оптические модели образцов. С помощью однослойной модели находилась лишь толщина пленок, в двухслойной модели предполагалось, что между пленкой и подложкой имеется слой воздуха. Использование четырехслойной модели позволяло в большей степени конкретизировать строение образцов: на поверхности подложки из стекла имеется тонкий слой диоксида кремния со специфическими оптическими параметрами, далее находится слой воздуха, потом полиимидная пленка, на поверхности которой имеется слой адсорбированной воды.

В табл. 1 приведены полученные по двухслойной модели оптические параметры системы полиимидная

пленка–стекло для двух образцов. Знаком „ $\alpha$ “ обозначена средняя разность значений углов  $\Psi$  и  $\Delta$ , определенных из эксперимента и рассчитанных по принятой модели. Точка 1 для образца 2 находилась в центре пластины. Из данных первой строки табл. 1 можно заключить, что показатели преломления полиимидных пленок, как и показатели преломления стекол, не отличаются более чем на  $\pm 0.02$ , и между подложкой и пленками имеется зазор в 4.6 nm. В остальных двух строках табл. 1 приведены результаты решения обратных задач по измеренным параметрам поляризации от образца 2 еще в четырех точках по углам прямоугольника  $10 \times 15$  mm. Из данных этих двух строк (и всей таблицы) следует, что по площади пластин толщины слоя лака и воздушного слоя между лаком и стеклом остаются постоянными. Это позволило не соблюдать точного позиционирования луча на образце при проведении измерений параметров поляризации отраженного света.

Критерием правильности решения обратной задачи в эллипсомерии может служить минимизация разности параметров поляризации отраженного света, полученных экспериментально и рассчитанных по определенной модели. При использовании более сложных моделей (табл. 2, столбец „Исходный образец“) видно, что структура пленка–граница раздела–подложка конкретизируется более оптимально (значение  $\alpha$  уменьшается), становясь более наглядной и физически более обоснованной. На поверхности подложки имеется слой диоксида кремния, обусловленный выщелачиванием стекла при полировке и химической обработке его поверхности, далее идет промежуточный слой воздуха, за которым следует сама органическая пленка, на которой адсорбирован слой воды. Разница между расчетом и экспериментом в данном случае не превышает случайной погрешности определения углов.

Для большей достоверности построения многослойной модели необходимо учитывать наличие адсорбированной воды на поверхности стекла. В соответствии с известными данными [6,7] эффективный адсорбированный

**Таблица 2.** Изменение оптических параметров гетероструктуры полиимидная пленка–воздух–стекло после выдержки в парах воды и над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Материал Слой	Исходный образец			Пары воды			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
	n	k	d, Å	n	k	d, Å	n	k	d, Å
H <sub>2</sub> O	1.31	0.001	1.8	1.33	0.001	1.3	1.33	0.001	0.1
Полиимидная пленка	1.67	0.001	491	1.68	0.001	494	1.68	0.0009	494
Воздушная прослойка	1.06	0.001	9.6	1.23	0.001	16	1.23	0.0009	17
SiO <sub>2</sub>	<u>1.46</u>	<u>0.001</u>	<u>20</u>	<u>1.46</u>	<u>0.001</u>	<u>28</u>	<u>1.50</u>	<u>0.0011</u>	<u>28</u>
Стекло	1.53	0.001	$\alpha = 0^\circ 03'$	1.53	0.001	$\alpha = 0^\circ 38'$	1.57	0.0009	$\alpha = 0^\circ 44'$

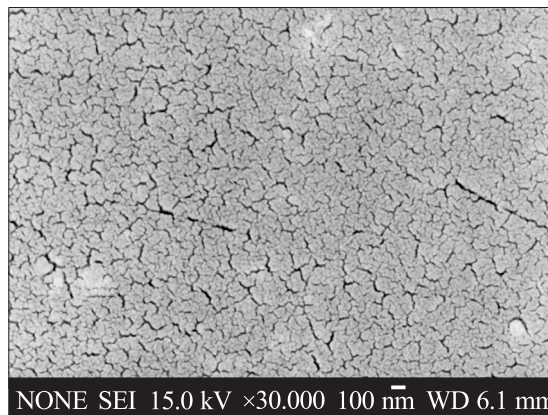
слой воды не превышает монослоя и, в принципе, может быть островковым. Решение подобной задачи для эллипсометрии не является надежным для использования многослойной модели и может быть решено только для простых систем [8]. Вместе с тем из табл. 1 и 2 можно видеть, что наиболее надежное решение обратной задачи ( $\alpha \rightarrow \min$ ) достигается в ряде измерений в случае, когда для воздушной прослойки  $n > 1$ . Это может быть связано с присутствием воды либо во влажной воздушной прослойке, либо в адсорбированном слое на поверхности стекла. Таким образом, представленные результаты косвенно учитывают наличие малых количеств воды и являются достаточно корректными.

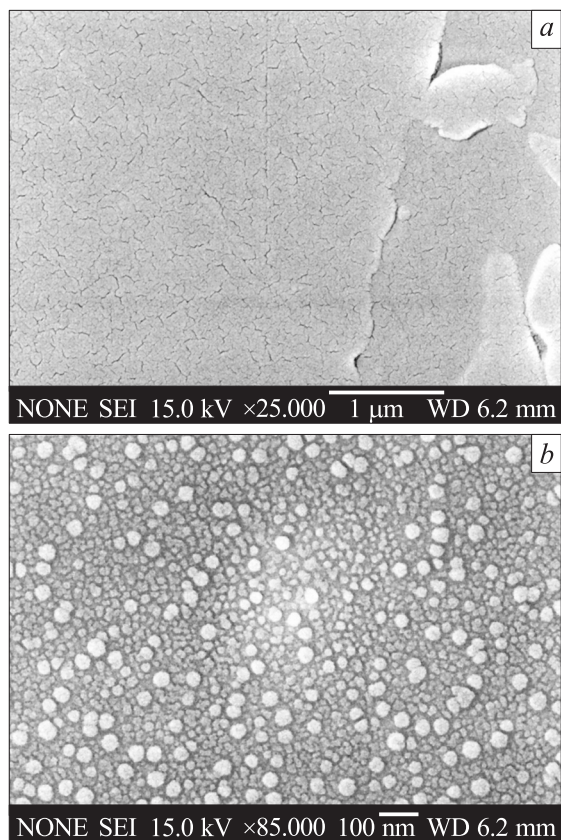
Измерение параметров поляризации отраженного света (углов  $\Psi$  и  $\Delta$ ) образца 2 после выдержки во влажной атмосфере и решение обратных задач по четырехслойным моделям показали, что воздушный слой между пленкой и подложкой заполняется дополнительно парами воды, так как показатель преломления в строке „воздушная прослойка“ увеличивается до значения 1.23 (см. табл. 2). После выдержки в сухой атмосфере (над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) толщина адсорбированного слоя на поверхности пленки, граничащей с атмосферой, уменьшается, а толщина воздушной прослойки практически остается такой же. Таким образом, четырехслойная модель для исходного образца в данной системе выглядит обоснованной. Увеличение разницы между расчетом и экспериментом после выдержки образцов в парах воды и осушения свидетельствует об изменении оптических параметров всех слоев выбранной модели. Как следует из табл. 2, проникновение воды в воздушный промежуток приводит к увеличению его эффективной толщины, что может быть связано с известными эффектами абсорбционного разрушения Ребиндера и расклинивающего давления Дерягина. Именно эти эффекты и являются движущими силами отделения оптико-механической матрицы от стеклянной подложки в технологии.

Электронно-микроскопические изображения поверхностей подложки и пленки при увеличении  $\times 36\,000$  и  $\times 120\,000$  показали, что на поверхности подложки (рис. 1) имеются полосы шириной  $\sim 10$  nm, длиной примерно 800 nm и отдельные округлые образования  $\sim 30$  nm, которые можно отнести к собственно строению стекла. Полосы представляют выходы трещин, и обра-

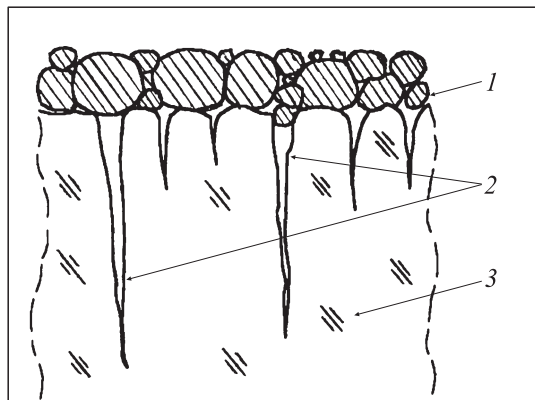
ботка фотоснимков в программе PhotoShop показала, что на  $100\text{ nm}^2$  площади геометрической поверхности образца приходится приблизительно  $24\text{ nm}^2$  площади проекции трещин на геометрическую поверхность. Для оценки глубины трещин была решена обратная задача эллипсометрии по результатам измерения параметров поляризации отраженного света при семи углах падения света на образец. Расчеты по двуслойной модели для исходных подложек показали, что подложка может иметь показатель преломления  $1.51 \pm 0.02$ , далее имеется переходной слой с показателем преломления  $1.48 \pm 0.02$  и толщиной 260 nm, а сверху — слой диоксида кремния с показателем преломления  $1.42 \pm 0.02$  и толщиной 2 nm. Толщину переходного слоя можно принять за среднюю глубину трещин в исходной подложке.

На поверхности полиимидной пленки (рис. 2, а) также видны полосы, похожие на трещины на поверхности стекла (рис. 1). Вероятно, таким образом проявляется затекание жидкого раствора полиамидокислоты в трещины в технологическом процессе формирования органической пленки (своего рода декорирование поверхности стекла). Однако если полиимидная пленка образуется и в трещинах, то при определенных условиях возможно прочное точечное „анкерное“ зацепление пленки за нарушенный слой стекла и, таким образом, в последующем возникает разрушение оптико-механической матрицы при ее отделении от поверхности стекла.

**Рис. 1.** SEM микрофотография поверхности стекла после подготовки к нанесению полиимидной пленки.



**Рис. 2.** SEM микрофотография поверхности полиимидной пленки: морфология (a) и субструктура (b).



**Рис. 3.** Модель системы полиимидная пленка–стеклянная подложка: 1 — полиимидная пленка, 2 — трещины в стеклянной подложке, 3 — массив стекла.

На рис. 2, b представлено изображение пленки при большом увеличении. Видно, что пленка состоит из округлых частиц размером от 10 до 50 nm. Проникновение паров воды в воздушный промежуток между пленкой и стеклом может происходить по трещинам в исходной подложке (рис. 1) и между наноразмерными частицами полиимида. Для наглядности на рис. 3 приведена предполагаемая схема поперечного разреза

образца. На ней отражены как трещины в подложке, так и наноструктура пленки.

Таким образом, методом нулевой монохроматической эллипсометрии показано наличие воздушной прослойки между органической пленкой и стеклом. Установлен факт изменения толщины слоев и оптических параметров структур полиимидная пленка–воздух–стекло при выдержке в атмосфере с изменяющейся влажностью. На основе результатов электронно-микроскопических исследований высказано предположение о наличии маршрутов проникновения паров воды в воздушный промежуток между пленкой и подложкой. Регулируя влажность воздушной среды в технологическом процессе и устраняя „анкерное“ зацепление полиимидной пленки с поверхностью стекла, можно исключить разрушение оптико-механических матриц. При использовании структур полиимид–стекло в качестве активных оптических слоев необходимо учитывать нестабильность их оптических параметров во влажной атмосфере.

Работа проведена частично в рамках гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-4419.2006.3.

## Список литературы

- [1] Федорин В.Н. // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 1. С. 11–13.
- [2] Криксунов Л.З. Справочник по основам инфракрасной техники. М.: Сов. радио, 1978.
- [3] Справочник химика. Т. 5. Л.–М.: Химия, 1966.
- [4] Ауиров В.М. // Optik. 1998. Bd 109. N 4. S. 145–149.
- [5] Ржанов А.В., Свитаев К.К., Семенов А.И., Семенов Л.В., Соколов В.К. Основы эллипсометрии. Новосибирск: Наука, 1970.
- [6] Байкова Л.Г., Поздняков О.Ф., Пух В.П., Регель В.Р., Редков Б.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 1. С. 144–149.
- [7] Елхин П.М., Лисицын Ю.В., Поздняков О.Ф., Юдин В.В. // ФХС. 1986. Т. 12. № 5. С. 611–614.
- [8] Ауиров В.М., Gritsenko V.A., Wong Hei, Kim C.W. // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. N 12. P. F277–F282.