

5. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения азотированных структур SiO<sub>2</sub>/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 <sup>60</sup>Co 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. Бринкевич<sup>1</sup>, В. С. Просолович<sup>1</sup>, Ю. Н. Янковский<sup>1</sup>, В. Ф. Колос<sup>2</sup>,  
О. А. Зубова<sup>2</sup>, С. А. Вабищевич<sup>3</sup>, Н. В. Вабищевич<sup>3</sup>**

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

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

<sup>3)</sup> *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<sub>st</sub> и CO-C<sub>st</sub>. Наиболее интенсивной полосой в спектре нарушенного полного внутреннего отражения является полоса деформационных колебаний C-H с максимумом при 734 см<sup>-1</sup>. Полоса при ~ 1700 см<sup>-1</sup>, обусловленная валентными колебаниями двойной связи C=O, имеет два близкорасположенных максимума при 1706 и 1692 см<sup>-1</sup>, 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. Brinkevich<sup>1</sup>, V. S. Prosolovich<sup>1</sup>, Y. N. Yankovski<sup>1</sup>, V. F. Kolos<sup>2</sup>,  
O. A. Zubova<sup>2</sup>, S. A. Vabishchvich<sup>3</sup>, N. V. Vabishchvich<sup>3</sup>

<sup>1</sup>) *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

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

<sup>3</sup>) *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  $\sim 0.5$  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  $734\text{ cm}^{-1}$ . 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  $1692\text{ cm}^{-1}$ , 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

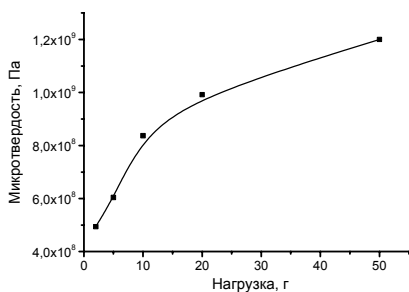
Пленки полиимиды PI-2610 толщиной 2,5 мкм наносились на поверхность Si методом центрифугирования. В качестве подложек использовались пластины (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111). Сушка пленки проводилась при температуре  $150\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{N}_2$ . 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

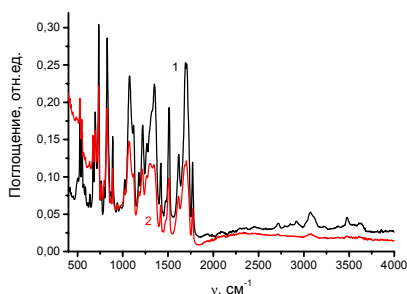
микротвердости ( $H$ ) составляла 2,5 % (с доверительной вероятностью 0,95). Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) регистрировались при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел  $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH). Разрешение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

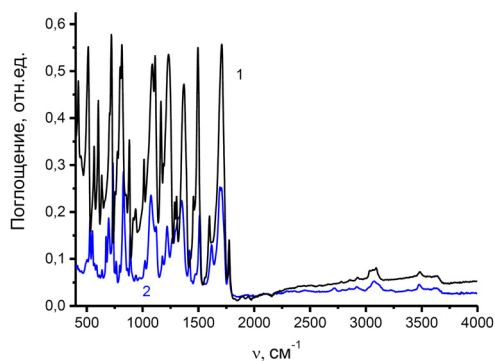


**Рисунок 1.** Зависимость микротвердости от нагрузки для пленок полиимида PI-2610/кремний



**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  $1349\text{ см}^{-1}$  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  $\text{Si}_x\text{O}_y$  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  $800\text{ см}^{-1}$ . 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  $1419\text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний группы  $\text{CO}-\text{C}_{\text{st}}$  ( $1014, 1048$  и  $1074\text{ см}^{-1}$ ) [6]. Наиболее интенсивной полосой в спектре НПВО (как и в пирроле) является полоса деформационных колебаний C-H с максимумом при  $734\text{ см}^{-1}$ . Полосы в диапазоне  $1200\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  ( $1266, 1319$  и  $1349\text{ см}^{-1}$ ) связаны с валентными колебаниями связи  $\text{C}-\text{N}_{\text{st}}$  [7]. Валентными асимметричными колебаниями двойной связи  $\text{C}=\text{O}$  в имидном цикле обусловлена полоса при  $\sim 1700\text{ см}^{-1}$  [6, 8]. Она имеет два близкорасположенных максимума –  $1706$  и  $1692\text{ см}^{-1}$  (рис. 3), что свидетельствует о двух вариантах силового поля вокруг связи  $\text{C}=\text{O}$ . 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  $3077\text{ см}^{-1}$ , 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  $1349\text{ см}^{-1}$ , 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  $\text{см}^{-1}$ , обусловленных асимметричными и симметричными валентными колебаниями  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  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  $\text{см}^{-1}$ ) и связанных водородной связью (3490  $\text{см}^{-1}$ ) 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  $\text{см}^{-1}$ ) и валентных колебаний групп С- $\text{N}_{st}$  (1266, 1319 и 1349  $\text{см}^{-1}$ ) и СО- $\text{C}_{st}$  (1014, 1048 и 1074  $\text{см}^{-1}$ ). Наиболее интенсивной полосой в спектре НПВО (как и в пирроле) является полоса деформационных колебаний С-Н с максимумом при 734  $\text{см}^{-1}$ . Полоса при  $\sim 1700$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями двойной связи С=О, имеет два близкорасположенных максимума при 1706 и 1692  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о двух вариантах силового поля вокруг связи С=О. В спектрах полиимида PI-2610 наблюдались полосы колебаний свободных (3630  $\text{см}^{-1}$ ) и связанных водородной связью (3490  $\text{см}^{-1}$ ) гидроксильных О-Н групп, обусловленных присутствием остаточной воды в пленке полиимидной композиции. При волновых числах менее 800  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{B}^+$  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,  $\gamma$ -облученных и имплантированных ионами  $\text{B}^+$  и  $\text{P}^7$  / 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  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -Rays / A. A. Kharchenko [et al.] // High Energy Chemistry. – 2022. – V. 56, N 5. – P. 354–362.