

ОБРАБОТКА ТОНКИХ ПОЛИИМИДНЫХ ПОКРЫТИЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ВЧ-ПЛАЗМОЙ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

П.Г. Бабаевский*, А.А. Жуков, И.Ю. Коровина*, С.А. Синицына, Ю.С. Четверов

ОАО "ЦНИИ"Циклон",

123456, Москва, Щелковское ш., 77,

**РГТУ им. К.Э.Циолковского (МАТИ),*

Москва, Оршанская ул., 3. gena@mati.ru

Полиимидные покрытия находят широкое применение в производстве современных микроэлектронных устройств (МЭУ) благодаря сочетанию их технологичности и высоких физико-механических и защитных свойств, термо-, тепло- и химической стойкости [1]. Для модификации поверхностных свойств таких покрытий используют различные виды обработки, в первую очередь, плазмохимическую [2-4]. Эффективным способом модификации поверхностей неорганических материалов для улучшения взаимодействия с органическими полимерами является их обработка реакционноспособными кремнийорганическими соединениями (аппретами, промоторами адгезии и т.п.) [5-6]. Поэтому следует ожидать широких возможностей в модификации поверхностных свойств полиимидных покрытий реакционноспособными кремнийорганическими соединениями, в т.ч. в сочетании с плазменной обработкой. В литературе имеются разрозненные данные о влиянии различных видов плазменной обработки на характеристики поверхности полиимидов [1-3], однако данные о систематических исследованиях влияния обработки ВЧ-плазмой воздуха и реакционноспособными кремнийорганическими соединениями на состав, структуру и свойства тонких полиимидных покрытий в литературе не обнаружены. В работе кратко изложены первые результаты систематических исследований в этом направлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полиимидные покрытия толщиной 3,5 мкм, полученные из раствора полиамидокислоты на основе пиромеллитового диангида и 4,4'-оксидианилина (ПМДА-ОДА) в диметилацетамиде (ДМАА) с концентрацией нелетучих веществ 11% (вес.) двухстадийной термоимидизацией на поверхности ситалла марки СТ-51. Покрытия получали центрифугированием раствора при скорости вращения ротора центрифуги 2500 об/мин в течение 40-45 секунд. Продолжительность сушки полиамидокислотных покрытий при 393 К составляла 60 минут, имидизации при 548±10К - 30 минут. Измерения толщин покрытий проводили с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

В работе использованы следующие режимы обработки покрытий:

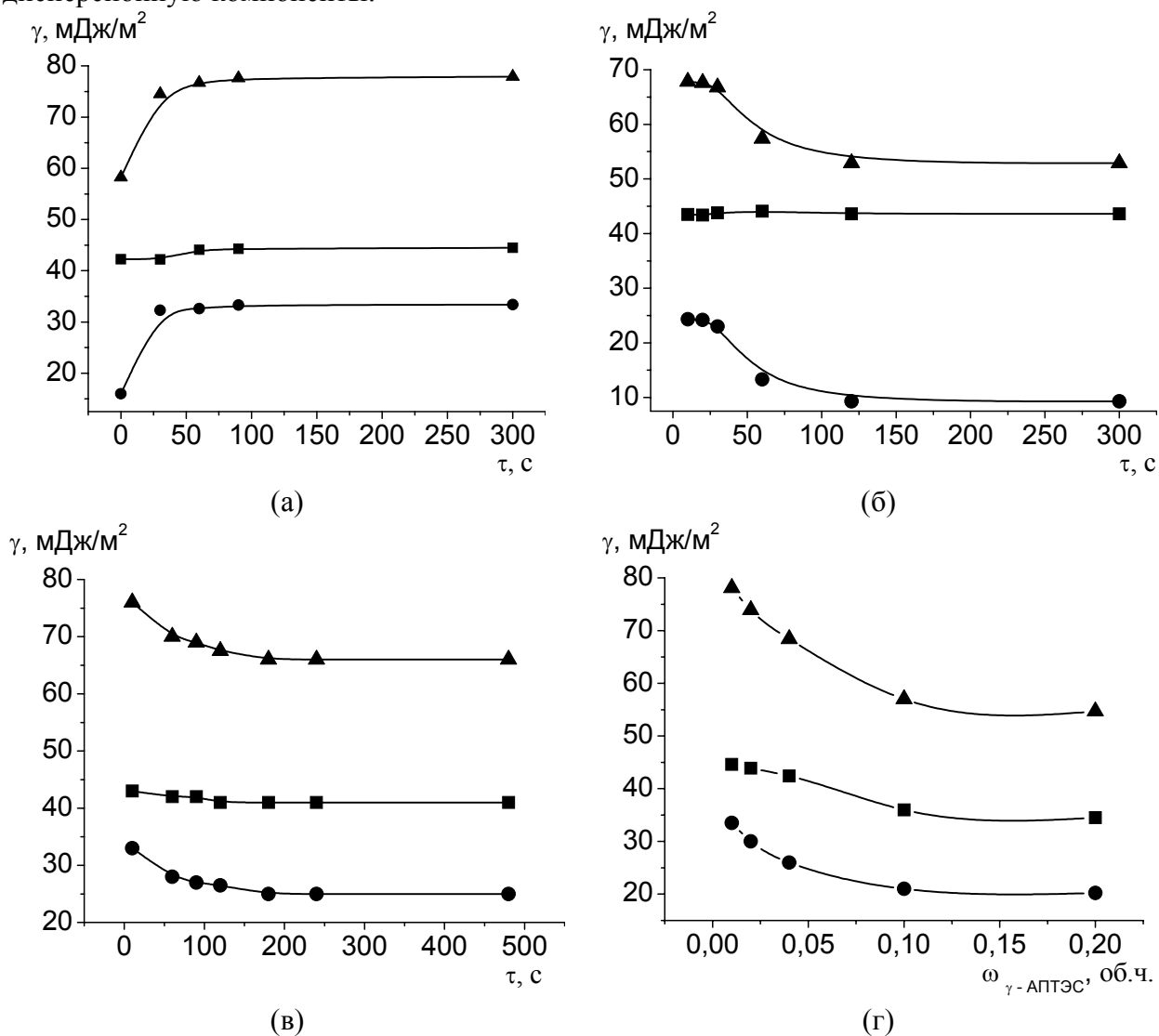
- ВЧ-плазмой воздуха (в установке «Плазма-600» при мощности разряда 600 Вт) с различной продолжительностью (от 30 с до 5 мин) с последующей термообработкой или без нее;
- парами гексаметилдисилазана (ГМДС) с различной продолжительностью;
- ВЧ-плазмой воздуха в течение 5 мин, затем в парах ГМДС с различной продолжительностью и последующей термообработкой при 393 К в течение 10 мин;
- раствором γ -аминопропилтриэтоксисилана (γ -АПТЭС) в изооктане с различной концентрацией с последующей термообработкой при 393 К в течение 10 мин;
- раствором аминоэтиламинопропилметилдиметоксисилана (АЭАПМДМС) в изопропиловом спирте с различной концентрацией;
- ВЧ-плазмой воздуха в течение 5 мин, в растворе гидрофобизирующей жидкости (ГКЖ-94) в бензине с различной концентрацией с последующей термообработкой при 393 К в течение 10 мин.

Оценку полярной и дисперсионной составляющих свободной поверхностной энергии покрытий и ее суммарной величины проводили термодинамическими расчетными методами на основе экспериментальных данных о смачивании двумя жидкостями различной полярности (водой: $\gamma = 72,2$, $\gamma^p = 50,2$ и $\gamma^d = 22$ мДж/м² и α -бромнафталином : $\gamma = 46$, $\gamma^p = 0$ мДж/м²).

Определение углов смачивания поверхностей деионизованной водой и α -бромнафталином проводили, соответственно, методом проекции капли на экран и с помощью модернизированного микроинтерферометра Линника. Точность измерений проекционным методом составляла 1 градус, микроинтерференционным – 0,5 градуса, количество измерений – не менее 5. Для расчетов использовали средние значения углов смачивания. По определенным углам смачивания исследуемых поверхностей водой и α -бромнафталином с использованием уравнения Вэнда-Оуэнса [6, с. 43], рассчитывали свободную поверхностную энергию покрытий, ее полярную и дисперсионную составляющие. По полученным величинам дисперсионной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии и, исходя из условий полного смачивания, графически решали уравнение: $\gamma_i - (\gamma_s^d \gamma_i^d)^{1/2} - (\gamma_s^p \gamma_i^p)^{1/2} = 0$, получая огибающие смачивания [6, с. 62-64].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано влияние времени обработки (а-в) и концентрации растворов (г-е) на свободную поверхностную энергию полиимидного покрытия и ее полярную и дисперсионную компоненты.



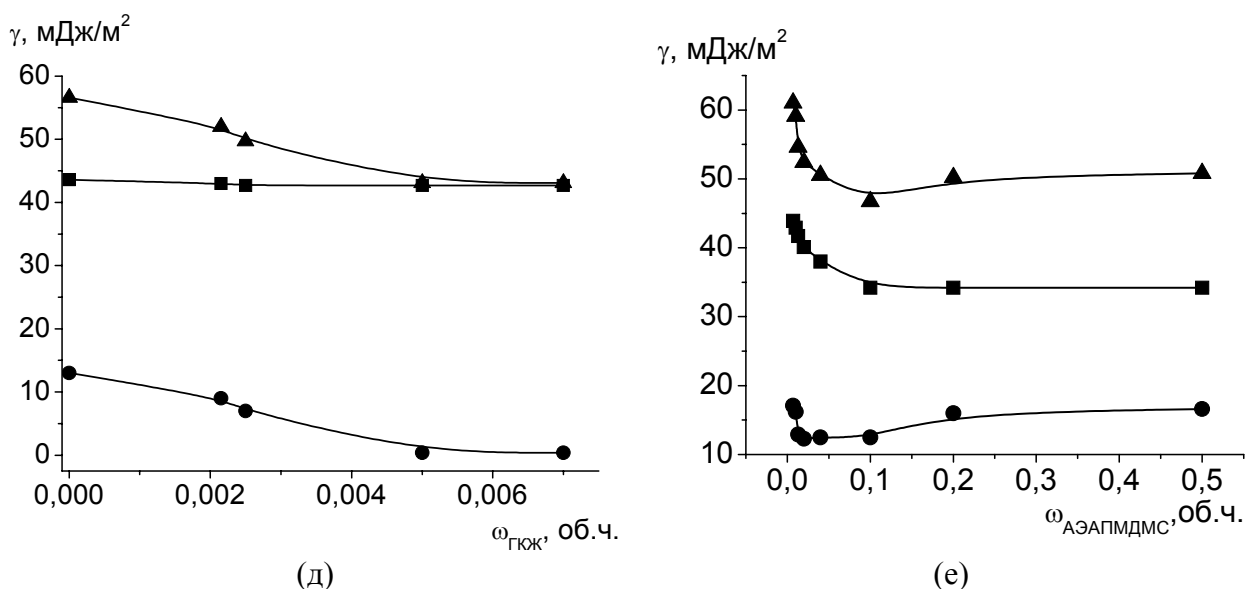


Рис. 1. Влияние на свободную поверхностную энергию (γ_s) и ее полярную (γ^P) и дисперсионную (γ^D) составляющие полиимидного покрытия времени обработки (а-в) и концентрации растворов (г-е) покрытий, проведенных в следующих режимах: (а) ВЧ-плазмой воздуха; (б) парами гексаметилдисилазана; (в) ВЧ-плазмой воздуха в течение 5 мин и в парах ГМДС; (г) раствором γ -аминопропилтриэтоксисилана; (д) раствором аминоэтиламинопропилметилдиметоксисилана; (е) ВЧ-плазмой воздуха в течение 5 мин и в растворе ГКЖ-94.

Приведенные результаты показывают, что во всех исследованных случаях, за исключением обработки растворами γ -аминопропилтриэтоксисиланом и аминоэтиламинопропилметилдиметоксисиланом, изменение поверхностной энергии полиимидного покрытия происходит за счет ее полярной составляющей. Обработка ВЧ-плазмой воздуха приводит к заметному возрастанию гидрофильности тонкого полиимидного покрытия, причем предельные значения γ^P и γ_s достигаются при длительности обработки порядка 100 секунд (рис. 1а). Наиболее вероятной причиной этого являются окислительные процессы, протекающие на поверхности полиимида в ВЧ-плазме воздуха, и накопление поверхностных зарядов [1-2, 7]. Кроме того, воздействие ВЧ-плазмы воздуха может распространяться на всю глубину покрытия, вызывая соответствующие плазмохимические превращения в объеме полиимида [3]. Эти эффекты являются предметом наших дальнейших исследований.

Обработка полиимидного покрытия кремнийорганическими соединениями во всех случаях приводит к понижению γ^P и γ_s , т.е. повышению гидрофобности поверхности полиимидного покрытия (рис. 1 б-е). Особенно резко этот эффект проявляется при обработке в парах ГМДС в сочетании с обработкой ВЧ-плазмой (рис. 1 б, в). Если исходные образцы выдержать 30 мин при относительной влажности 90 %, то при обработке в парах ГМДС γ^P и γ_s практически мгновенно достигают своих предельных значений (порядка 13,6 и 55 мДж/м², соответственно). При обработке покрытия в растворе ГКЖ с концентрацией выше 0,005 объемных частей полярная составляющая γ_s практически вырождается (рис. 1 д). При 24 часовой выдержке при 296К и относительной влажности 75% покрытий, обработанных АЭАПМДМС, наблюдается выравнивание свободной поверхностной энергии на всем интервале концентраций, при этом $\gamma^P=13,94$, $\gamma_s=46,48$ мДж/м².

На рис. 2 приведены огибающие смачиваемости, характеризующие области значений γ^P и γ^D жидкостей, которые способны полностью смачивать поверхности, для полиимидных покрытий, подвергнутых различным обработкам.

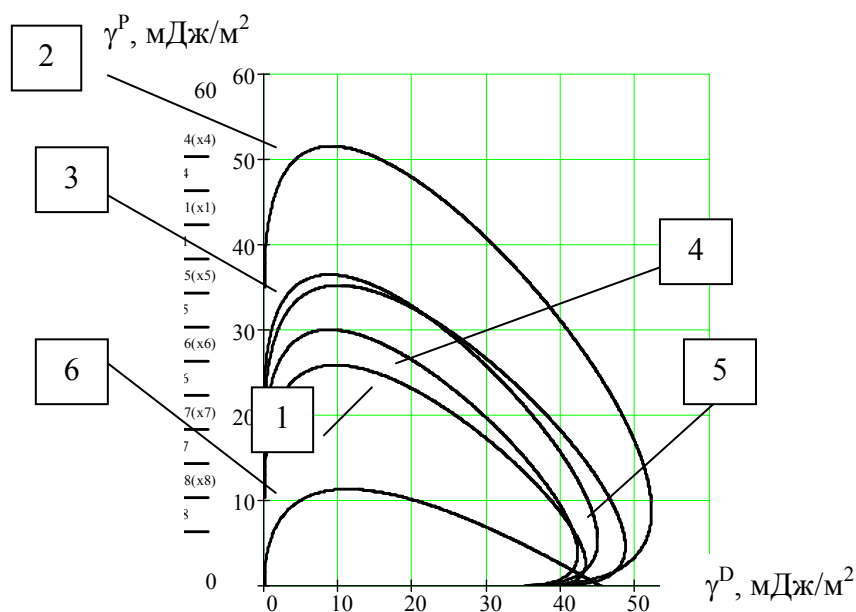


Рис. 2. Огибающие смачиваемости для поверхности ПМДА-ОДА, обработанной в различных режимах: 1 – покрытие без обработки; 2 – покрытие, обработанное в ВЧ-плазме воздуха в течение 300 с.; 3 – покрытие, обработанное ВЧ-плазмой воздуха в течение 300 с, парами ГМДС и последующей термообработкой при 393 К в течение 10 мин; 4 – покрытие, обработанное раствором γ -АПТЭС в изооктане с последующей термообработкой при 393 К в течение 10 мин; 5 – покрытие, обработанное раствором АЭАПМДМС в изопропиловом спирте; 6 – покрытие, обработанное ВЧ-плазмой воздуха в течение 5 мин, в растворе ГКЖ-94 в бензине с последующей термообработкой при 393 К в течение 10 мин.

Обработка ВЧ-плазмой и кремнийорганическими соединениями (ГМДС и γ -АПТЭС) увеличивают площадь, охватываемую огибающей кривой, а обработка ГКЖ – уменьшает ее. Очевидно, что это непосредственно связано с изменениями полярной составляющей и суммарной поверхностной энергии полиимидного покрытия, приведенными на рис. 1 а-д.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Polyimides: Fundamental and applications* / Edited by M.Ghosh, K.Mittal Marcel Decker Inc., New York, Basel, Hong Kong. 1996. 891 p.
2. Домашевская Э.П., Макеева Н.Н., Терехов В.А., Суровцев И.С., Ткачева Р.И., Бочаров С.А. // *Неорганические материалы*. 1997. Т.33. № 10. С. 1212.
3. *Плазмохимические реакции и процессы*. Под ред. Полака Л.С. М.: Наука. 1977. 320с.
4. Моро У. *Микрофотография*. В 2-х ч. Ч. 1: Пер. с англ. М: Мир. 1990. 605 с.
5. Плюдеман Э. *Поверхность раздела в полимерных композитах*. Пер с англ. М.: Мир. 1978. С. 119.
6. Кинлок Э. *Адгезия и адгезивы: наука и технология*. Пер. с англ. М: Мир. 1991. С. 484.
7. Драчев А.И., Гильман А.Б., Венегерская Л.Э., Кузнецов А.А., Потапов В.К. // *Химия высоких энергий*. 2000. Т.34. № 3. С.209.