

УДК 66.085.1:536.5:537.533.35

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕМБРАН
ДЛЯ АКУСТООПТИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ**© 2010 **Б.М. Аюпов^{1*}, В.В. Баковец¹, А.Г. Паулиш², В.Н. Федоринин², В.С. Данилович¹**¹*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*²*Новосибирский филиал Института физики полупроводников СО РАН "КТИ ПМ", Новосибирск**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 3 марта 2010 г.*

Получены пленки полиимида на стекле К8, используемые для изготовления матриц приемников инфракрасного излучения. При исследовании этих систем методом монохроматической нулевой эллипсометрии наименьшая разность между параметрами поляризации отраженного света, определенными из углов гашения поляризатора и анализатора и вычисленными по определенной модели, получается после введения слоя воздуха между подложкой и пленкой. Правильность такого решения проверена путем выдержки пленки в парах воды, после чего решение обратной задачи эллипсометрии указало на появление слоя жидкой воды между пленкой и подложкой. На основании электронно-микроскопических исследований предложен механизм проникновения воды и представлена физическая модель системы полиимидная пленка/подложка.

Ключевые слова: полиимидная пленка, эллипсометрия, оптические модели, электронная микроскопия.

Мембраны, толщина которых составляет несколько десятков нанометров, находят все более широкое применение в микродетекторах, таких как датчики ускорений, оптические микрофоны, датчики давлений, оптико-акустические приемники ИК излучения [1]. Регистрация деформации мембраны, как правило, осуществляется оптическими интерференционными методами, которые позволяют регистрировать перемещения мембран на уровне 1—2 нм. Повышение чувствительности таких приборов требует снижения жесткости мембран за счет уменьшения их толщины и применения новых материалов. Перспективным материалом мембран являются пленки полиимида. Этот материал обладает хорошей температурной стабильностью и хорошими упругими свойствами. Уникальными свойствами обладает структура полиимид—стекло. В воздушной среде полиимидная пленка и стекло достаточно хорошо сцеплены друг с другом, а при помещении структуры в полярный растворитель полиимидная пленка достаточно легко отделяется от стекла. Это позволяет применять технологию lift-off для создания изделий микроэлектромеханических систем, когда части изделий формируются на разных подложках, затем соединяются вместе и подложки удаляются помещением структуры в соответствующий раствор.

Данная работа была проведена для отработки технологии изготовления матричной структуры микромеханических термопневматических преобразователей ИК излучения на основе ячеек Галея [2]. Ячейка Галея представляет собой полый цилиндр, один торец закрыт поглощающим инфракрасное излучение материалом, другой — подвижной мембраной с нанесенной отражающей пленкой, ячейка заполнена газом с хорошей теплопроводностью. При попадании излучения на поглощающий слой он нагревается и передает тепло газу, находящемуся в ячейке.

* E-mail: ayupov@niic.nsc.ru

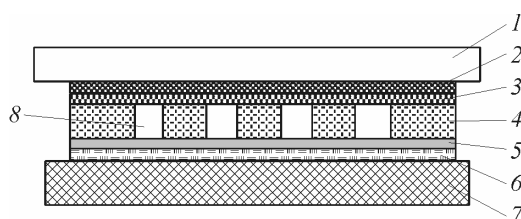


Рис. 1. Схема микромеханического преобразователя:
1 — монтажное стекло, 2 — полимерная пленка—полиимид ПАК, 3 — пленка алюминия, 4 — фоторезист, 5 — поглощающая ИК излучение пленка оксида кремния, 6 — поглощающая излучение пленка нитрида кремния, 7 — оптическое окно селенида цинка, 8 — полости, заполненные рабочим газом

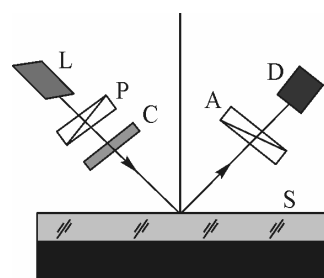


Рис. 2. Оптическая схема эллипсометра ЛЭФ-3М:
L — лазер, P — поляризатор, C — компенсатор, S — образец, A — анализатор, D — приемник света

Нагретый газ создает избыточное давление, что приводит к прогибу мембраны, который фиксируется каким-либо оптическим методом. Отдельные ячейки Галяея производятся промышленным способом и используются в качестве приемника излучения [2]. В данной работе рассматриваются вопросы создания матрицы ячеек Галяея, что позволяет их использовать в качестве оптико-механических преобразователей тепловизионных устройств.

Первым этапом изготовления матричных структур является нанесение полиимидного слоя толщиной 50 нм на стеклянную подложку. Далее следуют операции нанесения отражающего покрытия, нанесения фоторезиста толщиной 20 мкм, на котором вскрываются окна диаметром 100 и шагом 120 мкм. После подготовки ИК прозрачной керамики из селенида цинка две детали прочно соединялись механически путем сдавливания, в результате чего получали структуру, изображенную на рис. 1. Последним этапом изготовления матричных структур являлось отделение полиимидного слоя от стеклянной подложки.

Цель работы — исследование методом нулевой монохроматической эллипсометрии оптических свойств систем полиимидная пленка—стекло, дающее представление об их послойном строении как основного фактора, определяющего механизм сцепления и прочности контакта. Для объяснения наблюдаемых явлений привлекали метод сканирующей электронной микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесение полиимидных пленок ПАК-3 или ПАК-5 проводили методом lift-off, при котором на находящуюся на центрифуге подложку наносится несколько капель раствора. При вращении растворитель улетучивается, и на поверхности подложки формируется пленка [2].

Эллипсометрические исследования проводили на эллипсометре ЛЭФ-3М, источником света служил одномодовый гелий-неоновый лазер ЛГН-208Б с длиной волны 632,8 нм. На выходе излучения лазер снабжен компенсатором, оптические оси которого установлены так, что получающееся излучение имеет круговую поляризацию. Электронномикроскопические исследования проводили на сканирующем микроскопе JEOL JSM 6700F.

На рис. 2 приведена упрощенная оптическая схема используемого нулевого монохроматического эллипсометра, состоящая из источника излучения, поляризатора, компенсатора, образца, анализатора и приемника света. Нулевая эллипсометрия позволяет получать данные о параметрах поляризации отраженного света с наименьшими систематическими и случайными погрешностями [3].

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

Данные о послойном строении пленок, их толщине и показателе преломления получают в результате решения обратной задачи эллипсометрии. Последовательность решения можно представить состоящей из следующих этапов. Вначале необходимо грубо оценить толщину

пленок, например, методом спектрофотометрии по местоположению экстремумов интенсивности [4]. Для минимизации систематических погрешностей следует установить соответствие показаний азимутальных шкал поляризатора, компенсатора и анализатора положениям их оптических осей в плоскости падения и плоскости образца, что возможно сделать только при наличии изотропного образца [5]. Далее следует определить параметры поляризации отраженного света (углы Ψ и Δ) при нескольких углах падения света на образец. Определение параметров поляризации проводится по значениям углов гашения поляризатора и анализатора — таких положений осей поляризатора и анализатора, когда на приемнике света наблюдается минимум его интенсивности. Измерение при одном угле падения некорректно, так как однослойная модель описывается пятью параметрами, а при одном измерении получаются две величины. Для каждого угла падения в предположении, что известны оптические константы подложки и что пленка не обладает поглощением, можно определить показатель преломления пленки и ее толщину, используя расчеты [6, 7] или предварительно изготовленные номограммы [3]. На основе этих полученных данных решается задача по однослойной модели, при этом определяются оптические константы подложки и поглощение в пленке. Для этого ищется минимум многопараметрической функции, которая составляется из разности углов Ψ и Δ или тригонометрических функций этих углов. После решения обратной задачи при использовании однослойной оптической модели пленки можно перейти к многослойным моделям. В этом случае критерием правильности решения должно быть не только минимальное значение целевой функции, но и физико-химическое рассмотрение изучаемой системы. Наиболее правдоподобными бывают решения обратной задачи, которые сопровождаются исследованием состава пленки при ее послойном стравливании [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхность стеклянной пластины из стекла К8, на которую предполагали нанести пленку полиимида (планарная сторона), полировали порошком АСМ-2/0, другую сторону подвергали обработке порошком АСМ-5/0. Результаты решений обратных задач по однослойной модели при использовании параметров поляризации отраженного от двух сторон подложки света, полученных при семи углах падения света на их поверхности, представлены в табл. 1. Здесь α — разница между рассчитанными и определенными из эксперимента параметрами поляризации отраженного света (углами Ψ и Δ). Известно, что при использованной длине волны стекло К8 обладает показателем преломления 1,52, а у чистого кремнезема — 1,46 [9, 10]. Поскольку в состав стекла К8 входят оксиды кремния, бора, натрия и калия [11], то при обработке его поверхности растворами, содержащими воду, часть легкорастворимых в ней оксидов переходит в раствор и наблюдается процесс выщелачивания поверхности стекла. Из табл. 1 видно, что на планарной стороне, которую готовили более тщательно, чем другую сторону, толщина пленки диоксида кремния меньше.

Решение для однослойной модели по результатам измерений на семи углах падения света на образец полиимидной пленки на стекле дало значительное расхождение между расчетом и экспериментом (табл. 2). Введение между пленкой и подложкой слоя с показателем преломления, близким к показателю преломления воздуха, позволило получить лучшее согласие меж-

Т а б л и ц а 1

Результаты решения обратной задачи при исследовании стеклянной подложки

Стекло № 1 (планарная сторона), полировка + промывка в воде				Стекло № 1 (непланарная сторона), обработка та же			
Вещество	n	k	$d, \text{Å}$	Вещество	n	k	$d, \text{Å}$
Поверхностная пленка	1,46	0,001	4	Поверхностная пленка	1,46	0,001	19
Основное стекло	1,52	0,001	$\alpha = 0^\circ 04'$	Основное стекло	1,52	0,001	$\alpha = 0^\circ 04'$

Т а б л и ц а 2

Результаты решения обратной задачи при исследовании структуры полиимидная пленка/стекло (образец 13: ПАК-3/стекло)

Вещество	n	d , нм	Вещество	n	d , нм
ПАК-3	1,67	54,9	ПАК-3	1,66	50,2
Стекло К8	1,53	$\alpha = 0^\circ 39'$	Воздух	1,00	4,6
			Стекло	1,50	$\alpha = 0^\circ 08'$

Т а б л и ц а 3

Результаты решения обратной задачи при выдержке образца 11 (ПАК-3)/стекло в эксикаторе с парами воды при комнатной температуре с последующей выдержкой образца в эксикаторе с пятиокисью фосфора

Образец 11, точка 1, выдержка над парами воды				Образец 11, точка 1, выдержка над P_2O_5			
Вещество	n	k	d , нм	Вещество	n	k	d , нм
Вода	1,31	0,002	2	Вода	1,32	0,002	0,1
Лак	1,67	0,002	492	Лак	1,67	0,002	494
Вода +воздух	1,24	0,002	31	Вода + воздух	1,27	0,002	49
Стекло	1,53	0,002	$\alpha = 0^\circ 08'$	Стекло	1,53	0,002	$\alpha = 0^\circ 17'$

ду расчетом и экспериментом. Малая величина целевой функции при решении обратной задачи эллипсоидности является необходимым, но не достаточным условием правильности решения.

Для проверки правдоподобности решения образец был выдержан при комнатной температуре в эксикаторе, в который была помещена емкость с водой. При решении трехслойной модели получили, что в промежутке между стеклом и полиимидной пленкой находится слой с показателем преломления, близким к показателю преломления воды (1,33), на поверхности пленки, граничащей с атмосферой, также имеется слой воды (табл. 3). Выдержка этих образцов над пятиокисью фосфора при комнатной температуре показала, что толщина и показатель преломления слоя между подложкой и пленкой не изменяются, а толщина слоя воды на внешней поверхности пленки уменьшается, практически, до нуля.

Эти результаты нашли практическое применение и были использованы при отработке технологии отделения стекла от полиимидной пленки. С методической точки зрения эти результаты интересны тем, что правдоподобие оптической модели подтверждается путем активного воздействия на образец.

Для объяснения причины появления слоя воды на границе полиимидная пленка/стеклянная подложка были проведены электронно-микроскопические исследования (рис. 3, а, б). Из этих

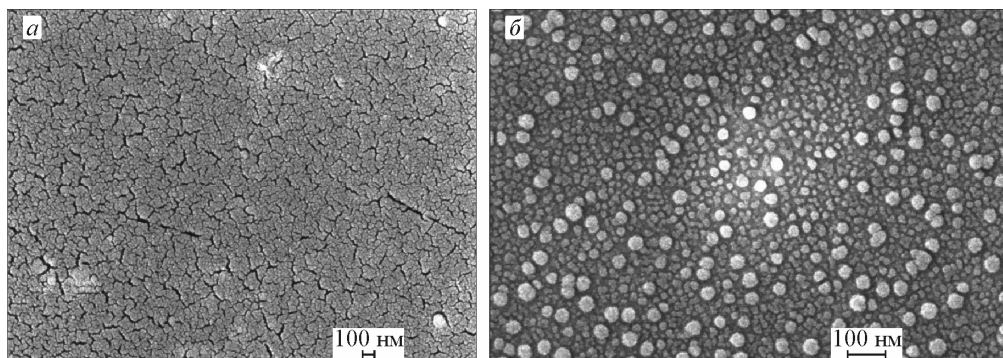
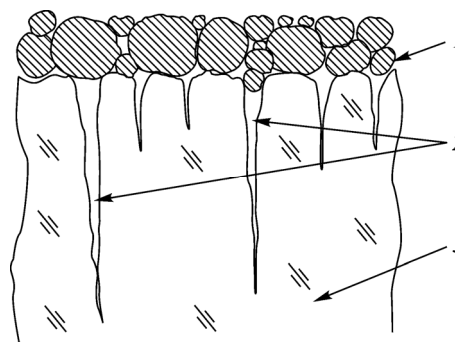


Рис. 3. Морфология планарной поверхности пластины (а) и полиимидной пленки (б)

Рис. 4. Модель системы полиимидная пленка—стеклянная подложка: 1 — полиимидная пленка, 2 — трещины в стеклянной подложке, 3 — стеклянная подложка



рисунков видно, что на поверхности исходной стеклянной подложки есть трещины, а пленка состоит из отдельных образований, между которыми и может быть пространство для проникновения молекул воды. На основании эллипсометрических и электронно-микроскопических исследований может быть представлена грубая модель полиимидной пленки на стекле (рис. 4). Похоже, что при эллипсометрических исследованиях следовало бы использовать более сложные модели, тем более что целевая функция в этих решениях (см. табл. 3) превышает случайную погрешность измерения параметров поляризации.

ВЫВОДЫ

При решении обратной задачи в монохроматической нулевой эллипсометрии при исследовании системы полиимидная пленка/подложка использованная оптическая модель была подтверждена активным воздействием на эту систему паров воды. На основании электронно-микроскопических исследований, обнаруживших строение поверхности стекла и поверхности полиимидной пленки, предложен механизм проникновения воды и на микроуровне — грубая модель системы пленка/подложка.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-636.2008.3 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 27.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогальский А. Инфракрасные детекторы: Пер. с англ. / А.В. Войцеховский. — Новосибирск: Наука, 2003.
2. Гельфонд А.В., Паулиш А.Г., Федорин В.Н. // Прикл. физика. — 2009. — № 2. — С. 109 — 114.
3. Ржанов А.В., Свитаев К.К., Семенов А.И. и др. Основы эллипсометрии / А.В. Ржанов. — Новосибирск: Наука, 1979.
4. Reisman F. // J. Appl. Phys. — 1965. — **36**. — P. 3804 — 3807.
5. Ауров В.М., Гритсенко В.А., Wong Hei, Kim C.W. // J. Electrochem. Soc. — 2006. — **153**. — F277 — F282.
6. Holmes D.A. // Appl. Opt. — 1967. — **6**. — P. 168 — 169.
7. Yorime Y. // J. Opt. Soc. Amer. — 1983. — **73**. — P. 888 — 892.
8. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. — М.: Мир, 1989.
9. Бегунов Б.Н., Заказнов Н.П., Кирюшин С.И., Кузичев В.И. Теория оптических систем. — М.: Машиностроение, 1981.
10. Malitson I.H. // J. Opt. Soc. Amer. — 1965. — **55**. — P. 1205 — 1209.
11. Справочник химика. — 5. — Л., М.: Химия, 1966.