

PROUČAVANJE HEMIJSKE INTERAKCIJE NA MEĐUFAZI ALUMINIJUMA I GERMANIJUMA SA POLIIMIDOM XPS METODOM

Lj.D. Atanasoska, J.H. Weaver

Ključne reči: polimerni tanki slojevi, poliimid, kemijska interakcija, metal/poliimid i poluprovodnik/poliimid

SADRŽAJ: Spektroskopija fotoelektrona pobuđenih monohromatskim rendgenskim snopom primenjena je za proučavanje obrazovanja međufaze metal/poliimid i poluprovodnik/poliimid na sobnoj i na povišenim temperaturama (T).

STUDY OF CHEMICAL INTERACTION ON INTERFACE BETWEEN ALUMINUM AND GERMANIUM WITH POLYIMIDE BY XPS METHOD

Key words: polymer thin films, polyimide, chemical interaction metal/polyimide and semiconductor/polyimide

ABSTRACT: High resolution X-ray spectroscopy has been used to study the formation of metal/polyimide and semiconductor/polyimide interfaces at room and elevated temperatures.

UVOD

Proučavanje oblasti međufaze koja se obrazuje na spoju metal/polimer ili poluprovodnik/polimer je od izuzetnog značaja u mikroelektronici s obzirom da se uređaji u mikroelektronici obično sastoje od naizmeničnih slojeva metal i izolator.

Funkcionalne osobine uređaja u mikroelektronici zavise od stabilnosti spoja odnosno od jačine prijanjanja (adhezije) materijala.¹ Sile adhezije na međufazi su u direktnoj vezi sa hemijskom interakcijom na površini i uzajamnim mešanjem dveju faza duž granice faza. XPS metoda je veoma pogodna za proučavanje fenomena adhezije metal polimer zato što detektuje promene u hemijskom stanju i hemijskim vezama u površinskom sloju (3nm).

Proučavali smo sledeće međufaze: aluminijum/-poliimid, germanijum/poliimid i zlato/poliimid. Od svih polimera poliimid (PI) je u žiži interesovanja jer je stabilan na povišenim temperaturama. Aluminijum smo izabrali kao metal koji ima veoma izražen afinitet prema kiseoniku. Cilj nam je bio da utvrdimo koje će funkcionalne grupe PI reagovati sa Al, prvenstveno imajući u vidu etarsku i karbonilnu vezu. Izabrali smo Ge kao četvorovalentan poluprovodnik sa kovalentnom vezom, blizak ugljeniku. Ge je poznat po formiranju neorganskih polimera, pa se smatra da je, kao i Si, neorganski analog ugljeniku. Očekivali smo da može doći do formiranja izuzetno interesantnih produkata na međufazi Ge/PI. Međufaza Au/PI je takode ispitana jer je zlato inertan metal i ne dolazi do hemijske interakcije na površini. Kao nereaktivna međufaza Au/PI odigrala je ulogu referentne međufaze.

EKSPERIMENT

XPS eksperiment se odvijao u komori sa ultravisokim vakuumom pri pritisku manjem od 1×10^{-8} Pa. Tip spektrometra fotoelektrona bio je SSX-100-03 (Surface Science Instruments). Fotoelektroni su pobuđivani monohromatskim Al K α rendgenskim snopom ($h\nu = 1486.6$ eV). Prečnik snopa fotona bio je pri visokoj rezoluciji 300 μ m a pri niskoj rezoluciji 1000 μ m. Propusna energija SSI hemisfernog analizatora bila je 25 eV pri izučavanju nivoa ljuske sa visokim razlučivanjem a 100 eV kod preglednih analiza površine. Detektor sa 128 kanala, bio je povezan sa kompjuterom (model HP9836C) što je olakšavalo brzo prikupljanje i analizu podataka.

Adatomi metala i poluprovodnika su naparavani na sveže pripremljenu površinu PI.² Materijal koji se naparava nalazio se u volframskoj korpici, u preparacionoj komori. Naparavanje je vršeno pod izuzetno čistim uslovima. Tokom naparavanja je pritisak bio oko 1×10^{-8} Pa. Pre eksperimenta volframska korpica degazirana je nekoliko časova.

Pregledni spektri niske rezolucije nisu pokazali prisustvo nečistoća na površini nakon naparavanja. Prekrivenost smo određivali kvarcnom vagonom. Pri niskim prekrivenostima do 0.1 nm (subangstromskim) brzina deponovanja je podešena na 0.03 nm/min a pri višim prekrivenostima na 0.1 nm/min.

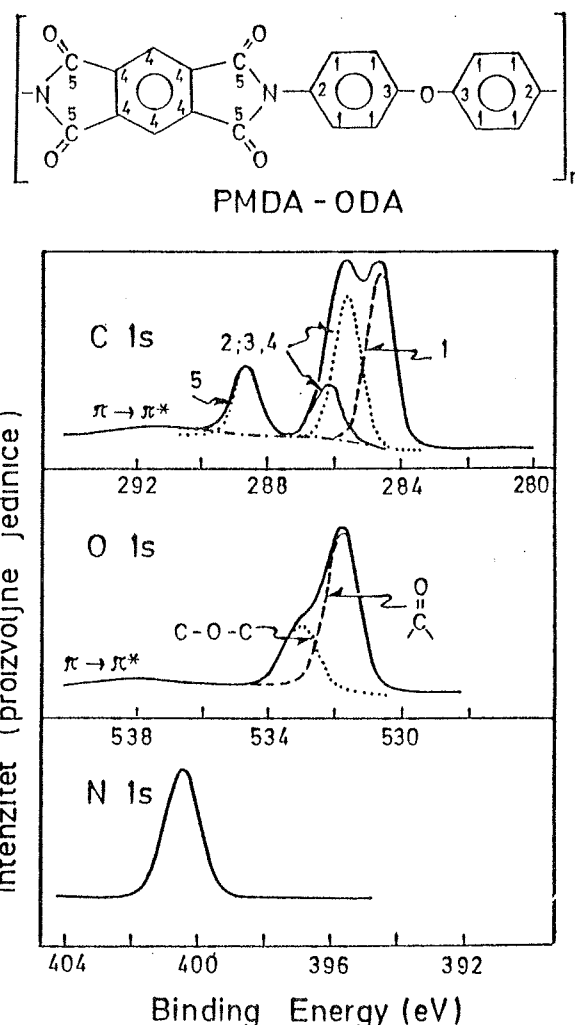
REZULTATI I DISKUSIJA

Monomerna jedinica PI, prikazana shematski na slici 1, sadrži četiri karbonilne, jednu etarsku i dve imidne funkcionalne grupe kao i tri benzolova jezgra. Ugljenikovi atomi se međusobno razlikuju prema svojoj hemijskoj okolini. Označili smo ih brojevima od 1-5 na osnovu ranijih proučavanja modela jedinjenja i matematičkih izračunavanja elektronske gustine molekulskih orbitala.³ Brojem 1 označeni su ugljenikovi atomi u benzolovim jezgrima koji nisu vezani za etarski kiseonik ili imidni azot. Ugljenikovi atomi vezani za azot u imidnoj funkcionalnoj grupi označeni su brojem 2 a ugljenikovi atomi koji učestvuju u etarskoj vezi brojem 3. Aromatični ugljenici broj 4 sačinjavaju imid-benzolov prsten a ugljenikovi atomi uključeni u karbonilnu funkcionalnu grupu obeleženi su brojem 5.

Na slici 1 su prikazani takođe fotoelektronski spektri visoke rezolucije čistog poliimida (PI), 1s nivoi ljuske ugljenika, kiseonika i azota. Na veoma složenom signalu ugljenika razlikuju se tri pika, prva dva na 284.6 eV i 285.6 eV se delimično preklapaju a treći, na najvećoj energiji vezivanja odgovara aromatskim ugljenicima označenim brojem 1. Pik ugljenika na najvećoj energiji vezivanja odgovara karbonilnim ugljenicima broj 5 a srednji pik sadrži doprinose ugljenika broj 2 vezanih za azot u imidnoj vezi i ugljenika broj 3 vezanih za kiseonik u etarskoj vezi. Neočekivano veliki intenzitet srednjeg pika objašnjava se doprinosom aromatskih ugljenika broj 5 u imid benzolovom jezgru. Aromatski ugljenici broj 4 su pozitivniji od aromatskih ugljenika broj 1 usled deficitarnosti u elektronima izazvane jakim privlačenjem elektrona od strane karbonilne funkcionalne grupe.

Fotoemisija kiseonika 1s nivoa sadrži pikove karbonilnog kiseonika (531.7 eV) i etarskog kiseonika (533eV).⁴ U slučaju azota uspeali smo da detektujemo samo jedan pik na 400.5 eV koji je izazvan diimidnom strukturom PI.

Dekonvolucija spektara je izvršena koristeći mešovitu Gauss-Lorentzovu raspodelu sa 90% učešća Gaussove funkcije. Pri dekonvoluciji je smatrano da svi ugljenikovi pikovi imaju istu širinu na poluvisini, jer se predpostavlja da dužina života šupljine na pobuđenoj ljusci ne zavisi od funkcionalne grupe. Iz ovih spektara smo izračunali atomske odnose ugljenika, kiseonika i azota, koristeći Scofieldove faktore osetljivosti⁵ i dobili izvanredno slaganje sa idealnom stehiometrijom PI. Relativnu koncentraciju svakog tipa funkcionalne grupe smo odredili tako što smo izmerili ukupnu površinu pika ugljenika i površine pikova koje odgovaraju PI funkcionalnim grupama. Ukupna površina pika ugljenika normalizovana je na broj od 22 ugljenikova atoma po prosečnoj monomernoj jedinici. Broj ugljenikovih atoma u pojedinim funkcionalnim grupama po prosečnoj monomernoj jedinici smo potom izračunali iz relativne koncentracije svake funkcionalne grupe. Odredili smo da ima 3.3 karbonilna ugljenika po prosečnoj monomernoj jedinici umesto 4. Međutim odnos broja atoma karbonilnih kiseonika i karbonilnih ugljenika dobijen iz XPS spektara je 1, što potvrđuje korektnost primene Scofieldovih



Slika 1:

Fotoelektronski spektri visoke rezolucije čistog poliimida, C 1s, O 1s i N 1s nivoi ljuske. Ugljenikovi atomi u različitim funkcionalnim grupama PI obeleženi su brojevima od 1-5 na shematskom prikazu monomerne jedinice PMDA-ODA poliimida. Dekonvoluirani pikovi fotoemisije ugljenika obeleženi su istim brojem kao i odgovarajuća funkcionalna grupa.

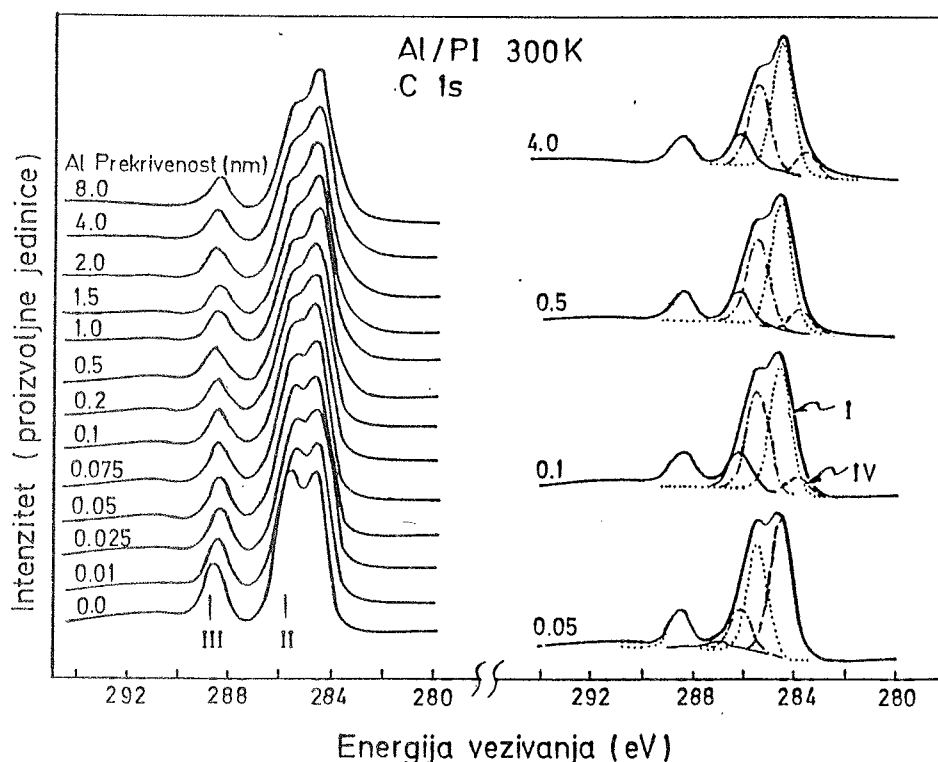
faktora osetljivosti. Takođe smo našli da je odnos karbonilnog prema etarskom kiseoniku 2.3 umesto idealnog 4.

Deficitarnost u karbonilnoj funkcionalnoj grupi i odstupanja koncentracije karbonilnog i etarskog kiseonika od teorijskih vrednosti objasnili smo prisustvom 25% izomerne forme PI. Isključili smo prisustvo inkludirane vode i bočnih povezivanja PI lanaca jer bi se to odrazilo i na devijaciju ukupne stehiometrije od idealne.

MEĐUFAZA AI/PI

C 1s pikovi fotoelektrona pri različitim prekrivenostima površine PI aluminijumom prikazani su na slici 2. XPS spektri su normalizovani do približno konstantne vi-

sine da bi se vizuelno istakle hemijske promene na međufazi. Sa slike 2 se vidi da fotoemisija ugljenika postepeno menja oblik sa povećanjem prekrivenosti površine aluminijumom. Takođe se pik karbonilnog ugljenika smanjuje, mada ne iščezava potpuno pri većim prekrivenostima. Smanjuje se i pik C-II koji sadrži doprinose ugljenika u etarskoj vezi, ugljenika vezanog za azot i ugljenika iz imid-benzolovog jezgra. Fotoemisija kiseonika pri različitim prekrivenostima zadržava oblik karakterističan za čistu površinu PI i sadrži pikove O-I i O-II (Sl. 3). Na slikama 2 i 3 je takođe prikazana dekonvolucija pikova ugljenika i kiseonika pri različitim prekrivenostima.



Slika 2: C 1s pikovi fotoelektrona međufaze Al/PI pri različitim prekrivenostima aluminijumom. Primeri dekonvolucije emisije ugljenika prikazani su desno.

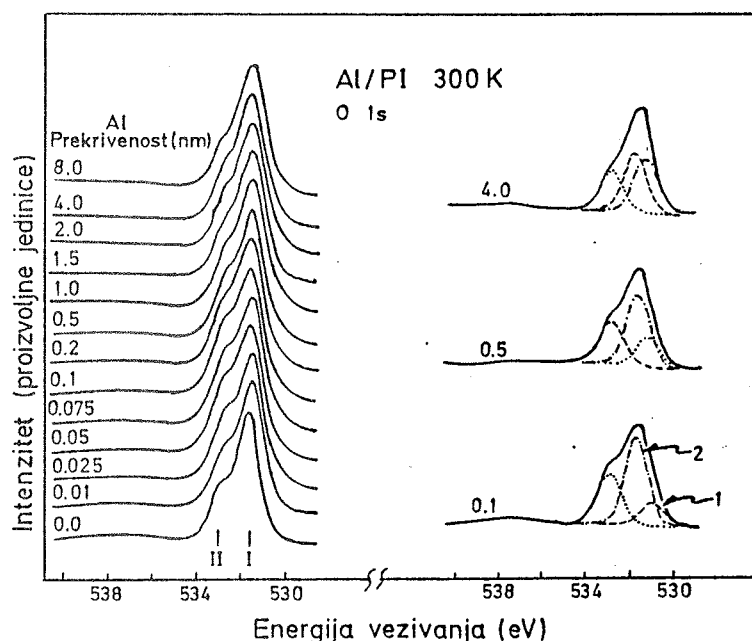
Al 2p fotoemisija otkriva jaku hemijsku interakciju aluminijuma sa PI (sl. 4). Do prekrivenosti od 0.2 nm javlja se širok pik pomeren ka višim energijama vezivanja u odnosu na metalni Al. Pri povećanju prekrivenosti na 0.5 nm javlja se nov, oštar pik metalnog Al. Daljim povećanjem prekrivenosti gubi se pik prореagovanog Al i na 4 nm se uočava samo pik metalnog Al, jer je prореagovan sloj na međufazi prepokriven. Hemijski pomeraj pika Al koji je prореagovao je 1.7 eV što je manje nego u slučaju Al_2O_3 gde iznosi 2.4 eV.⁶

Morfologija deponovanog filma se određuje na osnovu brzine smanjivanja intenziteta (prigušivanja) fotoemisije substrata sa prekrivenošću. Krive prigušivanja intenziteta fotoemisije u funkciji prekrivenosti (attenuation curves) koje se definišu kao $\ln I_d/I_0$ vs d , gde je I_d intenzitet signala pri prekrivenosti d a I_0 pri nultoj prekrivenosti, prikazane su na slici 5a. Oblik krivih i sporo prigušivanje signala substrata ukazuje na formiranje ostrvaca Al. Ukoliko bi bila u pitanju ravnomerna rast

filma po tipu sloj-po-sloj dobila bi se linearna zavisnost. Spor lateralni rast ostrvaca odražava se u sporom prigušivanju signala substrata.

Takođe uočavamo da signal azota brže slabi od signala ugljenika i kiseonika. Kada smo izračunali promene atomskih odnosa O/C i N/O sa prekrivenošću (Sl. 5b) konstatovali smo da sadržaj azota opada za 20% u prvih 0.5 nm prekrivenosti a potom se vraća na vrednost karakterističnu za čist PI. Ovo ukazuje da atomi Al, usled jakog afiniteta prema kiseoniku, preferencijalno prekrivaju planarne prstenove imidne funkcionalne grupe.

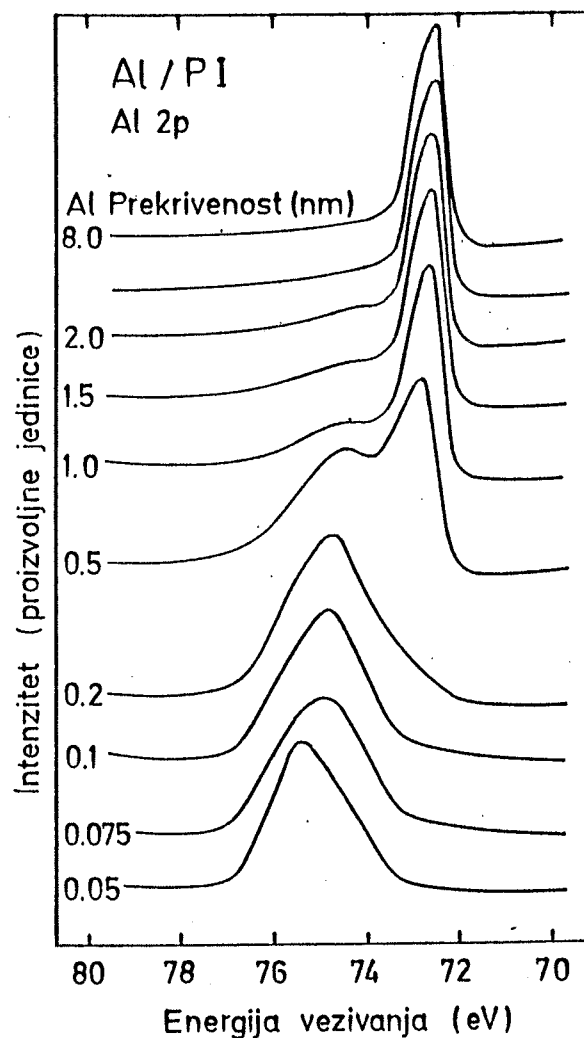
Ubrzano smanjenje fotoemisije karbonilnog ugljenika i pojava pika prореagovanog aluminijuma ukazuju da dolazi do reakcije Al sa PI i to u blizini elektroaktivnog PMDA dela PI. Ukoliko na slici 6 prikažemo broj C atoma u funkcionalnim grupama PI, po prosečnoj monomernoj jedinici, u zavisnosti od prekrivenosti površine aluminijumom stičemo detaljniji uvid o mestima hemijske interakcije, odnosno koje funkcionalne grupe PI napada aluminijum. Sa ovog dijagrama se vidi da se broj nemodifikovanih karbonilnih ugljenika smanjuje sa 3.3, na čistoj površini PI, na 1.6 kada se na površinu napari oko 2 nm Al. Ta vrednost se ne menja sa daljim naparavanjem Al do 8 nm. Opadanje broja nemodifikovanih karbonilnih ugljenika ukazuje da do reakcije dolazi u blizini karbonilne grupe. Smanjuje se i broj C atoma koji doprinose piku C-II. Pošto krive prigušivanja dekonvoluiranog etarskog kiseonika i azota ne ukazuju na reakciju Al sa etarskom i imidnom funkcionalnom grupom zaključujemo da do smanjivanja pika C-II dolazi usled modifikacije ugljenikovih atoma u imid benzo-



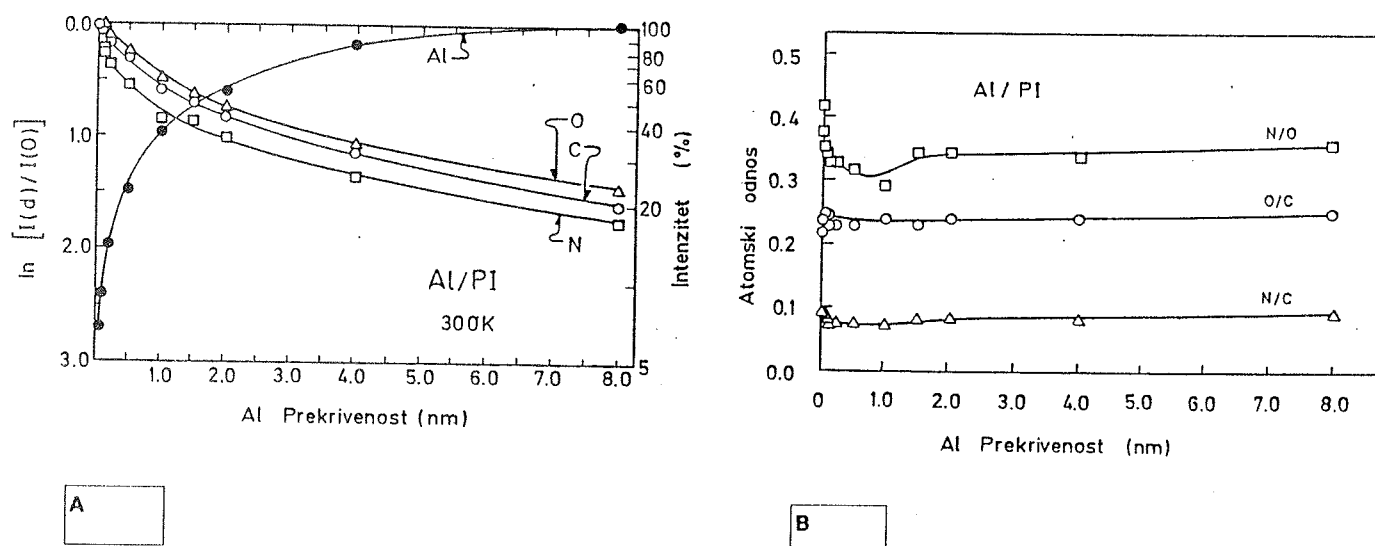
Slika 3: O 1s fotoemisija kiseonika međufaze Al/PI u funkciji prekrivenosti aluminijumom. Primeri dekonvolucije fotoemisije kiseonika prikazani su desno.

lovom jezgru. Istovremeno se aromatični karakter PI menja, raste u interakciji sa Al. Kada Al reaguje sa karbonilnom grupom, oдаје elektrone i karbonilni ugljenici postaju manje pozitivni. Slabi privlačenje elektrona sa imid-benzolovog jezgra, dolazi do relaksacije naboja i regeneracije aromatičnog karaktera, što doprinosi povećanju fotoemisije pika C-I. Na slici 2 smo prikazali, na desnoj strani i dekonvoluciju C 1s fotoemisije za reprezentativne prekrivenosti. Uočavamo rast novog pika C-IV, koji je pomeren ka nižim energijama vezivanja u odnosu na pik aromatskih ugljenika. Sa slike 6 vidimo da rast pika C-IV simetrično prati opadanje broja karbonilnih ugljenika iz čega zaključujemo da reakcijom modifikovani C atomi isključivo potiču iz karbonilne funkcionalne grupe. Atomi karbonilnog ugljenika koji učestvuju u formiranju Al-O-C metal organske veze nose višak negativnog naboja jer je pik C-IV pomeren prema energiji vezivanja ugljenika u karbidnoj formi, iako pomeraj ne odgovara obrazovanju karbida.

Analiza fotoemisije kiseonika pokazuje da se odnos dekonvoluiranih pikova kiseonika O-I/O-II (Sl. 7) smanjuje u prvih 0.2 nm prekrivenosti, usled opadanja intenziteta O-I fotoemisije i porasta intenziteta O-II fotoemisije.⁷ Međutim, suprotno očekivanjima, ovaj odnos raste sa daljim naparavanjem. U isto vreme atomski odnos O-I kiseonika prema C-III nemodifikovanom karbonilnom ugljeniku koji je 1 na čistoj površini PI raste. Ovo ukazuje da se ispod O-I pika (Sl. 3 dekonvolucija emisije kiseonika prikazana desno), pored karbonilnog kiseonika, posle 0.1-0.2 nm prekrivenosti, javlja i raste novi pik na energiji vezivanja koja odgovara obrazovanju jake Al-O-C veze.⁸ Na međufazi Au/PI gde ne dolazi do hemijske interakcije nisu detektovane promene atomskih odnosa karbonilnog O/C kao ni promena odnosa karbonilnog prema etarskom kiseoniku.⁹



Slika 4: Al 2p XPS spektri međufaze Al/PI.



Slika 5: (a) Krive prigušivanja intenziteta fotoemisije substrata i kriva rasta intenziteta fotoemisije aluminijuma. (b) Promena atomskih odnosa O/C, N/C i N/O polimida u funkciji prekrivenosti aluminijumom.

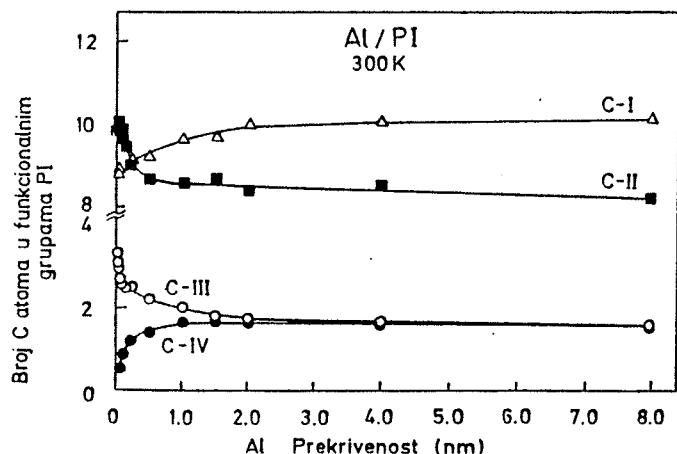
Na osnovu dobijenih XPS rezultata predlažemo sledeći mehanizam interakcije aluminijuma sa PI koji je shematski prikazan na slici 8. Aluminijum, kao elektro-pozitivan metal, predaje elektrone π -konjugovanom PMDA delu polimida. Pri prekrivenostima nižim od 0.1 nm opaža se pojava slabog pika na energiji vezivanja 287 eV, i porast intenziteta pika O-II. Ovaj pik se gubi kada počinje prigušivanje O-II emisije. Zaključujemo da blizina atoma Al izaziva rezonantno stanje karbonilne funkcionalne grupe. Aluminijum preko kiseonika odaje elektrone karbonilnom ugljeniku koji postaje manje pozitivan i pomera se ka nižim energijama vezivanja. Karbonilni kiseonik reaguje na nastalu promenu tako što postaje manje negativan i doprinosi porastu fotoemisije etarskog kiseonika. Karbonilna veza je oslabljena ali ne i prekinuta. Daljim naparavanjem karbonilna veza se kida i rezonantni hibrid se transformiše u kompleksno jedinjenje tipa C-O-Al. Karbonilni ugljenici koji učestvuju u ovoj vezi nose višak naboja i u obliku su radikala što objašnjava pojavu C-IV pika (Sl. 2) pomerenog ka veoma niskoj energiji vezivanja. Položaj novog pika kiseonika (Sl. 3) odgovara obrazovanju jake veze Al-O u tom tipu kompleksnog jedinjenja. Pokazalo se da je na sobnoj T reakcija Al sa PI veoma selektivna i da su karbonilne funkcionalne grupe isključiva meta hemijskog napada Al.

Ispitali smo i uticaj T na interakciju Al/PI. Konstatovali smo na osnovu pojave veoma intenzivnog C-IV pika i novih pikova u fotoemisiji azota (Sl. 9) da na 300°C dolazi do reakcije Al i sa ostalim funkcionalnim grupama PI, etarskom i imidnom. Takođe dolazi i do obrazovanja odvojenih faza Al-karbida, Al-nitrida i Al-oksida.

MEDUFAZA Ge/PI

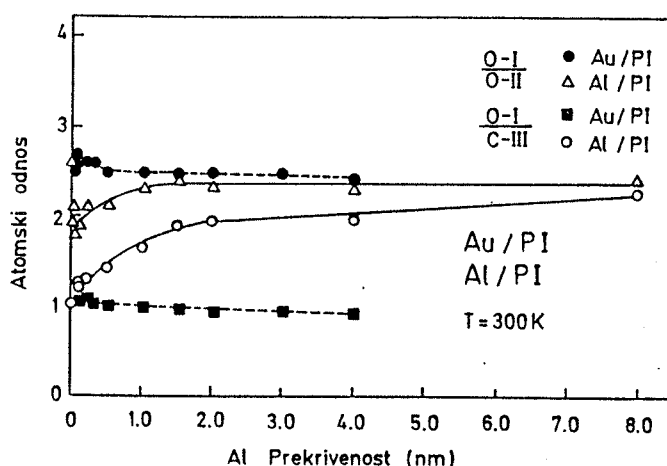
Medufazu Ge/PI proučavali smo pri normalnoj i kosoj emisiji fotoelektrona (Sl. 10). Dubina analiziranja je $3 \cos \Theta$, gde je Θ ugao između normala na površinu uzorka i na otvor analizatora. Pri normalnoj fotoemisiji ugao $\Theta=0$ pa je dubina analiziranja 3 nm, a pri kosoj fotoemisiji ($\Theta=70^\circ$) je 1 nm. Pri kosoj fotoemisiji se izuzetno povećava površinska osetljivost ove tehnike. Na prvi pogled ponašanje medufaze Ge/PI je veoma slično medufazi Al/PI. Pik karbonilnog ugljenika se smanjuje sa prekrivenošću a uočava se i smanjivanje pika C-II. Pri kosoj fotoemisiji uočene promene su drastičnije. Oblast O 1s fotoemisije nije informativna kao u slučaju medufaze Al/PI, jer se Ge $L_{3M_{2.3}M_{2.3}}$ Auger prelaz preklapa sa O 1s pikom a iznad 1 nm prekrivenosti potpuno preovlađuje. Može se jedino zaključiti da se novi pik kiseonika, izazvan reakcijom Ge sa PI javlja pomeren oko 1 eV prema nižim energijama vezivanja u odnosu na pik karbonilnog kiseonika. Etarski kiseonik ne reaguje sa Ge jer ne dolazi do ubrzanog gašenja pika etarskog kiseonika. Analiza pika azota je takođe bila otežana blizinom Auger pikova Ge. Nije primećen rast novih pikova u oblasti N 1s fotoemisije što ukazuje da Ge ne reaguje sa imidnom grupom¹⁰.

Fotoemisija Ge 3d i 2 p nivoa, zabeležena pri raznim prekrivenostima površine PI germanijumom, jasno pokazuje da Ge hemijski reaguje sa PI (Sl. 11). Iznad 1 nm uočava se samo pik na energiji vezivanja koja odgovara čistom Ge¹¹ a ispod 1 nm uočavamo dva pika, koje smo označili sa Ge-I i Ge-II. Kod subangstremskih prekrivenosti zapažamo da je pik Ge-I pomeren 1.4 eV u odnosu na čist Ge a pik Ge-II oko 3 eV. Pik Ge-I bi mogao



Slika 6: Broj C atoma u funkcionalnim grupama PI, po prosečnoj monomernoj jedinici, u zavisnosti od prekrivenosti površine aluminijumom.

na prvi pogled da se pripiše neprореagovanom Ge, koji je pomeren ka višim energijama vezivanja zbog obrazovanja naelektrisanih ostrvaca. Međutim pomeraj od 1.4 eV je isuviše veliki da bi se objasnio efektom aglomeracije naparenog Ge. Odredili smo morfologiju

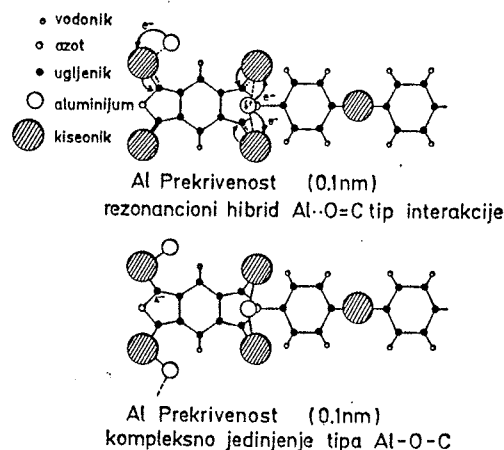


Slika 7: Odnos dekonvoluiranih pikova fotoemisije kiseonika O-I/O-II i atomski odnos O-I/C-III u funkciji prekrivenosti na međufazi Al/PI.

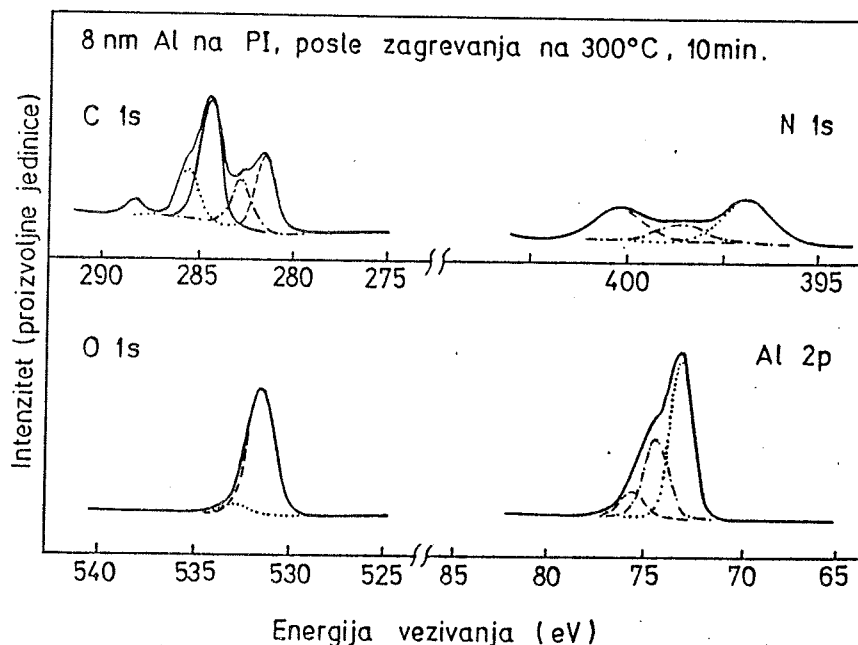
filma Ge na osnovu krivih prigušivanja signala substrata. Dobljena je linearna zavisnost, koja ukazuje na eksponencijalni rast filma Ge po tipu sloj-po-sloj i isključuje formiranje ostrvaca.

Krive prigušivanja signala C-I, C-II i C-III određenih dekonvolucijom emisije ugljenika kao i kriva rasta pika C-IV proizvoda reakcije PI sa Ge prikazane su na slici 12. Ponašanje je veoma slično međufazi Al/PI izuzev što je zavisnost u slučaju međufaze Ge/PI linearna. Primećuje se ubrzano slabljenje fotoemisije karbonilne grupe ispod 1 nm dok pri daljem naparavanju krive prigušivanja teku paralelne. Ovo govori da se reakcija takode odvija u blizini karbonilne grupe, da dolazi do relaksacije naelektrisanja benzolovog jezgra i do regeneracije aromatskog karaktera. Pomeraj od 3 eV pika Ge-II odgovara Ge-O interakciji.¹² Međutim opaženi pomeraj ne odgovara formiranju GeO₂ jedinjenja već govori o postojanju kompleksnog jedinjenja tipa Ge-O-C, gde je valentno stanje Ge niže od 4+. Takođe je karakteristično da se pomeraj Ge-II pika u odnosu na položaj pika čistog Ge postepeno smanjuje sa 3 eV za sub-angstremске prekrivenosti na 1.5 eV za 2-5 nm prekrivenosti. Ovo ukazuje da je veza Ge-O složene višestruke konfiguracije, što je karakteristično za jedinjenja Si i Ge.¹³ Naime Ge može istovremeno biti vezan za jedan, dva ili tri kiseonikova atoma.

Na osnovu dobijenih rezultata predlažemo sledeći mehanizam interakcije Ge sa PI, prikazan na slici 13. Ispod 0.05 nm napareni Ge reaguje sa karbonilnom grupom preko kiseonika što potvrđuje veći intenzitet Ge-II pika u odnosu na Ge-I i ubrzano gašenje signala karbonilnog ugljenika. Obrazuje se radikal uglejnika koji nije fiksiran za karbonilni ugljenik već je prisutno stanje rezonancionog hibrida. Kada se napari više atoma Ge,



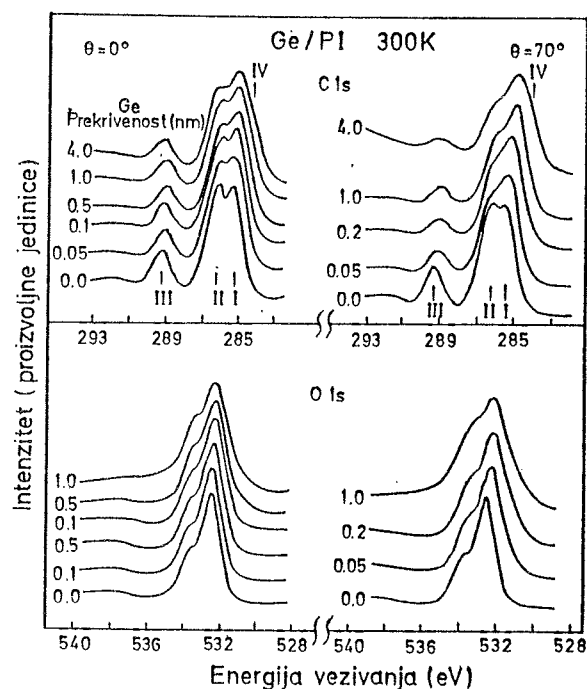
Slika 8: Mehanizam interakcije aluminijuma sa polimidom.



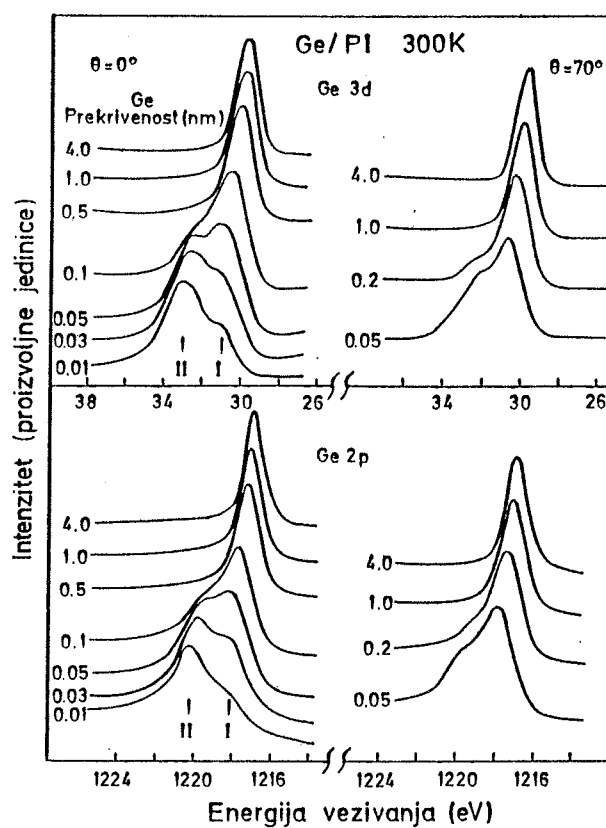
Slika 9: C 1s, O 1s, N 1s i Al 2p XPS spektri međufaze Al/PI obrazovane naparavanjem 8 nm Al na PI i odgrevane 10 min. na 300 °C.

više karbonilnih grupa se uključuje u reakciju pa se povećava koncentracija radikala što dovodi do pojave stanja-II koje je hinon karaktera ili u hiperkonjugovanoj formi. Ova struktura je osetljiva na prisustvo Ge pa je moguće formiranje kompleksnog jedinjenja Ge i šestočlanog imid-benzolovog jezgra. Pojava Ge-I pika može da se objasni interakcijom Ge-C jer opaženi pomeraj odgovara formiranju organometalnih Ge(Ph)_x jedinjenja.¹⁴ Pošto se relativni pomeraj ovog pika u odnosu na pik čistog Ge smanjuje sa prekrivenošću zaključujemo, da se obrazuje veza Ge sa jednim, dva ili

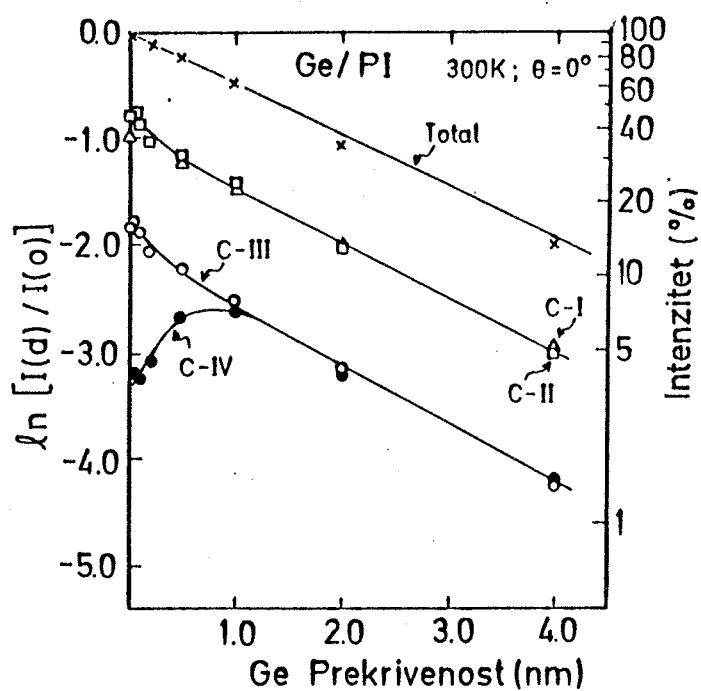
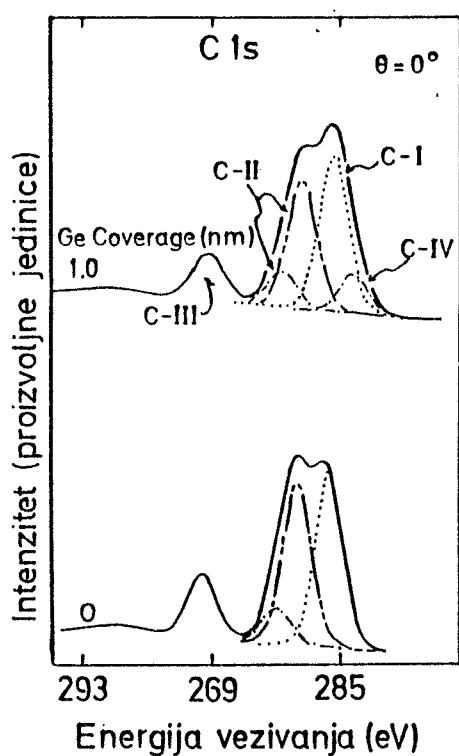
tri fenilna prstena. Reakcija na međufazi Ge/PI na sobnoj temperaturi je selektivna jer je orijentisana prema elektroaktivnoj PMDA grupi PI ali se ne ograničava samo na hemijsku vezu Ge sa karbonilnim grupama, kao u slučaju međufaze Al/PI, već se proširuje i na imid-benzolova jezgra. Kod obe ispitivane međufaze je reakcija vođena mehanizmom transfera elektrona sa elektropozitivnog metala ili poluprovodnika na π -konjugovani PMDA deo PI. Na sobnoj temperaturi se pokazalo da ODA deo PI ne učestvuje u reakciji na međufazi.



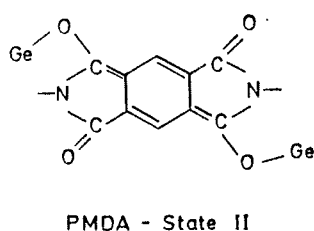
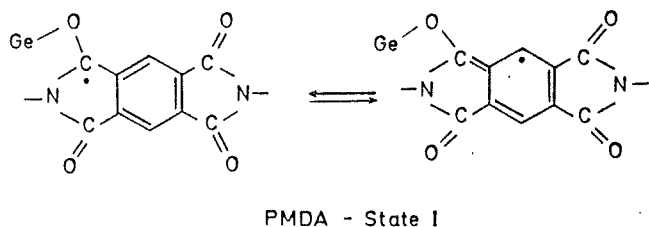
Slika 10: C 1s i O 1s fotoemisija nivoa ljuske međufaze Ge/PI pri normalnoj (levo) i kosoj fotoemisiji (desno).



Slika 11: Fotoemisija Ge 3d i 2 p nivoa ljuske međufaze Ge/PI.

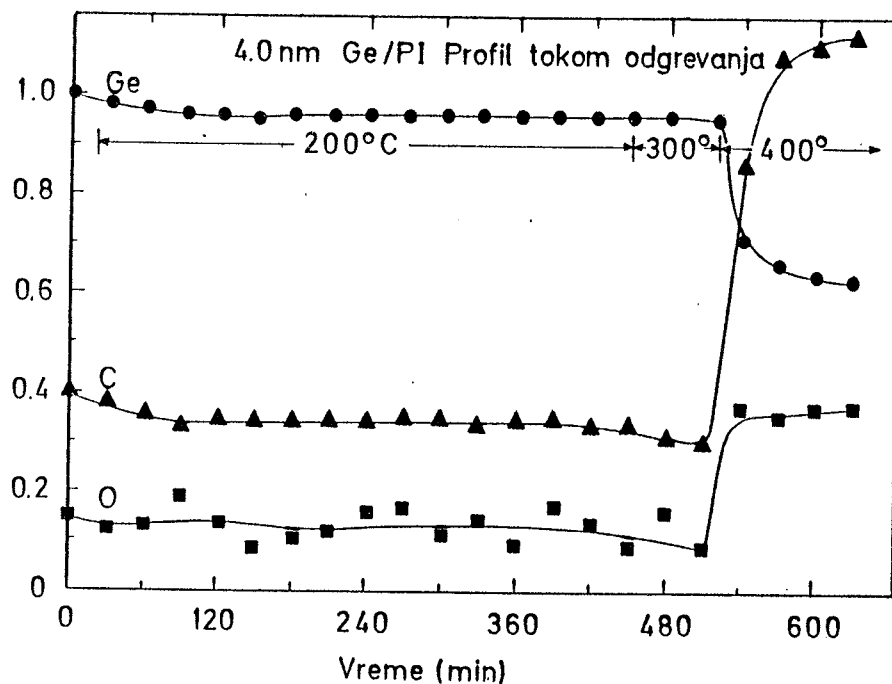


Slika 12: (a) Tipičan rezultat dekonvolucije C 1s fotoemisije za 0 i 1 nm prekrivenosti germanijumom. (b) Krive prigušivanja C-I, C-II i C-III komponenta fotoemisije ugljenika i kriva rasta intenziteta pika C-IV izazvanog reakcijom Ge sa PI.



Na slici 14 je prikazana promena u ukupnoj integrisanoj emisiji Ge 2p, C 1s i O 1s nivoa ljuske u funkciji vremena i temperature. Uzorak PI na kome je napareno 4 nm Ge odgrevan je na 200 °C u toku 450 min. Pošto nisu primećene promene u intenzitetu signala substrata i filma temperatura je povećana na 300 °C u toku 70 min. Nasuprot ponašanju međufaze Al/PI ova temperatura nije imala efekta na međufazu Ge/PI. Tek na 400 °C se opaža nagli pad u emisiji Ge praćen značajnim porastom u fotoemisiji ugljenika što ukazuje na obrazovanje aglomerata na površini i slabo mešanje faza. Na osnovu spektara visoke rezolucije smo zaključili da se interakcija Ge sa PI ne proširuje na imidnu grupu, niti se pospešuje dalja reakcija sa karbonilnom grupom. Povišena temperatura pospešuje jedino reakciju Ge i imid-benzolovog jezgra. Ne dolazi do obrazovanja Ge karbida, Ge nitrida i Ge O₂ pod dejstvom povišene temperature.

Slika 13: Mehanizam interakcije germanijuma sa polimidom.



Slika 14: Promena u ukupnoj integrisanoj emisiji Ge 2p, C 1s i O 1s nivoa ljuske u funkciji vremena i temperature na međufazi obrazovanoj naparavanjem 4 nm Ge na polimid.

ZAKLJUČAK

Al i Ge reaguju sa poliidom tokom obrazovanja oblasti međufaze. Elektropozitivni Al i Ge su isključivo hemijski reaktivni prema elektroaktivnom PMDA delu polimera što ukazuje na mehanizam prenosa elektrona. Na sobnoj temperaturi dolazi do formiranja kompleksnih jedinjenja intermedijarnog tipa Al i Ge sa poliidom. Na povišenim temperaturama na međufazi Al/PI dolazi do kidanja veza između polimerne osnove i sloja intermedijarnih kompleksnih jedinjenja i do obrazovanja oksidnih, nitridnih i karbidnih faza nezavisnih od polimera. Međufaza Ge/PI je stabilnija pod dejstvom povećanja temperature. Visoka temperatura pospešuje obrazovanje Ge-imid benzoinskih kompleksa. Kidanje veza i obrazovanje jedinjenja germanijuma nezavisnih od polimera nije ustanovljeno na povišenim temperaturama.

REFERENCE

1. D.L. Allara, F.M. Fowkes, J. Noolandi, G.W. Rubloff and M.V. Tirrell, *Mat. Sci. Eng.* 83, 213 (1986).
2. S.G. Anderson, H.M. Meyer III, Lj. Atanasoska and J.H. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol.* A6, 38 (1988).
3. B.D. Silverman, J.W. Bartha, J.G. Clabes, P.S. Ho and A.R. Rossi, *J. Polym. Sci., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 24, 3325 (1986).
4. J.M. Burkstrand, in *Photon, Electron and Ion probes on Polymer Structure and Properties*, ed. D.W. Dwight, T.J. Fabish, and H.R. Thomas, Vol. 162 in ACS Symposium Series, 339 (1981).
5. J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8, 129 (1976).
6. S.A. Flodstrom and C.W.B. Martinsson, *Phys. Rev. Lett.* 40, 907 (1978).
7. Lj. Atanasoska, S.G. Anderson, H.M. Meyer III, and J.H. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 3325 (1987).
8. I. Elliot, C. Doyle, and J.D. Andrade, *J. Electron Spectrosc., Relat. Phenom.*, 28, 303 (1983).
9. H.M. Meyer III, S.G. Anderson, Lj. Atanasoska and J.H. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol.* A6, 30 (1988).
10. Lj. Atanasoska, H.M. Meyer III, S.G. Anderson and J.H. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6, 2175 (1988).
11. C.M. Garner, I. Lindau, J.N. Miller, P. Pianetta and W.E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.* 14, 372 (1977).
12. J.E. Castle and D. Epler, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 339, 49 (1979); T.S. Sampath Kumar, L. Kameswara Rao, and M.S. Hegde, *App. Surface Sci.* 27, 255 (1986).
13. S. Hoste, H. Willems, D. Van De Vondel, and G.P. Van Der Kelen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 5, 227 (1976).
14. G. Hollinger and F.J. Himpsel, *Phys. Rev. B* 28, 3651 (1983); R.A. Riedel, M. Turowski, G. Margaritondo, P. Perfetti and C. Quaresima, *J. Appl. Phys.* 55, 3195 (1984).

*dr. Lj. D. Atanasoska, dipl.ing.
Institut tehničkih nauka SANU
Knez Mihailova 35
11000 Beograd*

*J.H. Weaver, Ph.D. Department of Chemical Engineering and Materials Science
University of Minnesota
Minneapolis, USA*

Prispelo: 03.11.1988

Sprejeto: 12.11.1988