

УДК 541.64:532.72:546.56

О СОСТОЯНИИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА В СИСТЕМЕ ПОЛИИМИДНАЯ ПОДЛОЖКА-МЕДЬ

© 1994 г. Т. Н. Воробьева

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета
220080 Минск, Ленинградская, 14

Поступила в редакцию 01.12.93 г.

Методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии показано, что приграничная область в пленочной системе полиимидная подложка-медь, осажденная из растворов, представляет собой композиционный материал, включающий помимо металлической меди и полиимida, оксиды Cu(I) и (II), металлический Pd и PdO, оксо- и гидроксокомплексы Sn(II) и (IV), сплав Cu-Pd, слой которого простирается на глубину до 20 нм и более от границы раздела в пленки меди и полиимida, а межфазное и адгезионное взаимодействие обеспечивается за счет образования связей типа $\text{—C}=\overset{\text{O}}{\text{O}}\text{—O—Cu}$, $\text{—C}=\overset{\text{O}}{\text{O}}\text{—O—Cu}=\overset{\text{O}}{\text{O}}\text{—O—}$, а также по донорно-акцепторному механизму с участием атомов азота амидогрупп.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы металлизации полимерных материалов с использованием химических способов осаждения металла находят широкое применение в производстве радиоэлектронных приборов и декоративной отделке пластмасс. Получение прочных адгезионных соединений в системах полимер-металлическое покрытие является труднейшей задачей, от успешного решения которой зависит жизнеспособность изделий. Обычно высокая адгезионная прочность обеспечивается за счет формирования развитой площади контакта и создания так называемого "замкового" сцепления контактирующих поверхностей путем механических обработок или химического вытравливания одной из составляющих фаз таких диэлектриков, как эпоксидачуковые адгезивы, АБС, композиционные материалы, в полимерной матрице которых диспергированы частицы оксидов металлов и т.д. В случае однофазных полимеров с гладкой поверхностью достижение достаточной для функционирования изделий адгезионной прочности является труднорешаемой задачей. Механические обработки, увеличивая шероховатость поверхности, вызывают резкое изменение электрофизических параметров, делаю невозможным получение металлических рисунков с элементами малых размеров.

Примером такого случая является сплошная или селективная металлизация ПИ-пленки, отличающейся хорошими диэлектрическими параметрами и термостойкостью, что особенно важно в производстве гибких печатных плат и кабелей и других функциональных металлических рисунков. В наших предыдущих исследованиях [1 - 5] было установлено, что при металлизации диэлек-

трика с гладкой поверхностью механическое замковое зацепление не играет доминирующей роли в адгезионном взаимодействии, хотя и вносит в него существенный вклад. Первочередным, но недостаточным условием достижения адгезионной прочности является равномерность и мелкозернистость поверхности ПИ-пленки и осаждаемой пленки металла. Вторым условием является обеспечение химического взаимодействия осаждаемого металла с диэлектриком за счет создания функциональных групп на поверхности ПИ-пленки, способных к обмену с ионами металлов из обрабатывающих растворов.

В ряде работ [6 - 9] установлено, что высокая адгезионная прочность в системах металл-полимер реализуется при наличии на поверхности полимера функциональных кислородсодержащих групп типа $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, в которых ионы H^+ могут обмениваться на катионы осаждаемого металла. Отмечается, что внутренняя поверхность металлических покрытий, осажденных на полимеры, часто бывает окисленной [10 - 12]. Однако из имеющихся литературных данных неясно, проникают ли ионы металлов из обрабатывающих растворов в глубь подложки, какие соединения при этом образуются, какую роль в адгезии играют соединения олова(II) и палладия(II), которые используют для придания поверхности подложки катализической активности в процессе осаждения металла из раствора.

Цель настоящей работы – изучение состава границы раздела и прилегающих к ней слоев в системе медное покрытие-ПИ-пленка после механического разрушения этой системы, что необходимо для расширения и углубления представлений о природе адгезионного взаимодействия и

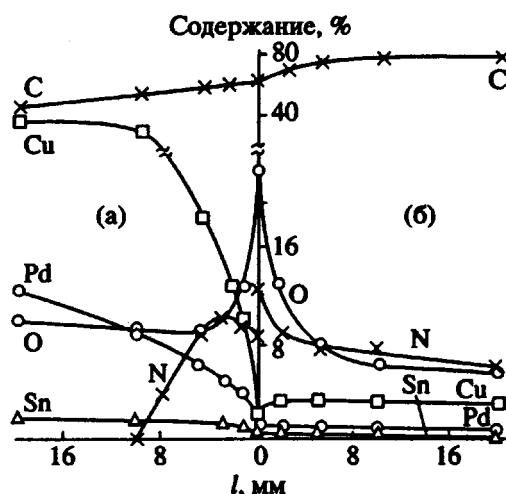


Рис. 1. Кривые распределения атомов углерода, кислорода, азота, олова, палладия и меди по глубине пленки меди (а) и полиилидной пленки (б) со стороны границы раздела.

управления им. Для достижения цели методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучен элементный состав границы раздела и природа химического окружения атомов C, O, N, образующих полиилид, атомов меди, осажденной на поверхности ПИ-пленки, а также атомов олова и палладия, соединения которых используют при подготовке ПИ-пленки к металлизации для придания поверхности катализитических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химическое осаждение из растворов меди на ПИ-пленку осуществляли по методике, описанной в работах [1 - 3] и включающей щелочное травление полиилида, последовательную обра-

Таблица 1. Соотношение количества атомов разных элементов на внутренней поверхности пленки меди, отделенной от полиилидной подложки*

Глубина расположения исследуемого яруса, нм	Соотношение атомов		
	C : O : N	Cu : Pd : Sn	Cu : C : O
0	7 : 2.5 : 1	3.3 : 3.8 : 1	0.08 : 2.8 : 1
1	6 : 1.3 : 1	9.5 : 4.2 : 1	0.8 : 4.6 : 1
3	5.9 : 0.9 : 1	6.8 : 2.6 : 1	1.3 : 6.5 : 1
5	6.4 : 1 : 1	11.6 : 3.6 : 1	2.1 : 6.4 : 1
10	5.4 : 1 : 0	15.8 : 5.5 : 1	2.8 : 5.4 : 1
20	4.5 : 1 : 0	18.7 : 7.1 : 1	3.2 : 4.5 : 1

* Для сравнения с этими данными соотношение атомов C : O : N на поверхности исходной ПИ-пленки после ее щелочного травления равно 10.5 : 1.5 : 1.

ботку в растворах SnCl_2 и PdCl_2 , химическое осаждение тонкой (~100 нм) пленки меди из формальдегидного раствора и ее гальваническое дозревание из сернокислого электролита с блескообразующей добавкой до 20 мкм и более. Процесс проводили в условиях, обеспечивающих высокую адгезионную прочность ~700 Н/м. Готовую систему медь–полиилид расслаивали механическим путем и изучали внутреннюю поверхность отделенного медного покрытия и полиилидной подложки.

Для съемки спектров РФЭС использовали электронный спектрометр ЭС-2401 с рентгеновским излучением MgK_{α} ($h\nu = 1253$ эВ). Диаметр зонда составлял 6 мм, энергетическое разрешение по спектру равно 0.1 эВ. Послойное ионное травление образцов вплоть до глубины 20 нм осуществляли в том же спектрометре ионами аргона с энергией 0.8 кэВ, скорость травления составляла 1 нм/мин. Тщательное вакуумирование образцов (вакуум 3×10^{-7} Па) позволяло исключить эффект повторного осаждения удаляемых при травлении атомов.

Исследование рельефа поверхности пленок меди и полиилида после их расслаивания проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа JEM-100CX со сканирующей приставкой ASID-4D.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение спектров РФЭС свидетельствует о том, что внутренняя поверхность пленки меди содержит атомы не только меди, но также олова, палладия, углерода, кислорода и азота, причем, судя по их относительному содержанию, полиилида на этой поверхности больше, чем меди (табл. 1). Остатки полиилидной пленки, оторванные вместе с медным покрытием, судя по глубине распределения атомов C, O, N, имеют толщину, превышающую 10 - 20 нм (рис. 1). Результаты специально проведенного исследования с использованием метода сканирующей электронной микроскопии показывают, что значительная часть полиилида находится на внутренней поверхности пленки меди в виде редко расположенных многоугольных островков протяженностью до нескольких микрон.

Во всех приповерхностных ярусах пленки меди с ее внутренней стороны вплоть до глубины 20 нм содержание атомов кислорода завышено в сравнении с таковым в исходной ПИ-пленке, причем особенно сильно обогащен кислородом ближайший к границе расслаивания ярус медного покрытия толщиной до 3 нм (рис. 1а). Так, в ПИ-пленке после ее щелочного травления до металлизации соотношение числа атомов C : O составляет 6.7 : 1, в то время как внутренняя часть оторванной от ПИ-пленки меди вплоть до глубины 1 нм

содержит кислорода в 1.5 - 2 раза больше (табл. 1). Особенность высокого содержания атомов кислорода непосредственно на обнаженной после отслаивания поверхности пленки меди с остатками полиимида, что может быть следствием адсорбции на границе расслаивания либо O_2 и CO_2 , либо молекул воды из растворов, в которых ПИ-пленки обрабатывали в процессе металлизации, оказавшихся окклюдированными между поверхностью ПИ-пленки и осажденной пленкой меди.

Предположение об адсорбции O_2 и CO_2 из воздуха на границе раздела Cu-ПИ-пленка маловероятно, поскольку содержание атомов кислорода на поверхности ПИ-пленки до ее металлизации в идентичных условиях съемки спектра, судя по интенсивности пика $O1s$, значительно меньше, чем на этой границе. Еще одной причиной высокого содержания атомов кислорода в изучаемом приповерхностном слое пленки меди может быть сосуществование наряду с остатками кислородсо-

ержащего полимера оксидов металлов, прежде всего меди. Важно подчеркнуть, что судя по данным табл. 1 и рис. 1а остатки ПИ-пленки на внутренней поверхности медного покрытия имеют значительную толщину, поскольку углерод и азот в этих образцах имеются даже на глубине 20 нм, хотя судя по протяженности участка кривых рис. 1а с большим наклоном, толщина основной массы оторванного полиимида составляет около 2 нм.

Сопоставление формы пика $C1s$ в исходной ПИ-пленке, не содержащей на своей поверхности меди, и на внутренней поверхности пленки меди после ее отрыва показывает, что во втором случае пик смешен в область больших энергий связи. Так, в исходной ПИ-пленке максимум пика $C1s$ приходится на энергию 284.5 эВ, соответствующую наличию групп $\text{—} \text{C}_6\text{H}_5\text{—O—}$, а пик симметричен. Кроме того, у этого пика наблюдается отчетливо выраженное плечо при 287.8 эВ,

Таблица 2. Экспериментальные значения энергии связи (E), соответствующие литературным данным [13, 14]

$C1s$		$O1s$		$N1s$	
соединение*	E , эВ	соединение	E , эВ	соединение	E , эВ
	284.7	PdO	530.1	-NH-	398.8
$-\text{CH}_2-$	285.0	SnO_2	530.1	$-\text{CO}-\text{NH}_2$	399.3
	285.3	CuO	530.3		399.8
		Cu_2O	530.9	$-\overset{ }{\text{N}}-$	399.4
$-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	286.5	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	531.1	$-\text{N}\begin{cases} \text{C}=\text{O} \\ \text{C}=\text{O} \end{cases}$	400.2
$=\text{C}^{\text{—}}\text{—}$	287.7	Органическое соединение с атомами N и O	532.5 - 532.9	Комплексы M-L, где M – переходный металл, L – лиганд	399.5 - 400.6
$-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$	288.0				
	288.5				
$\text{Cu}2p$		$\text{Sn}3d$		$\text{Pd}3d$	
соединение	E , эВ	соединение	E , эВ	соединение	E , эВ
Cu-Pd	931.5**			Cu-Pd	334.7**
Cu^0	932.4	Sn^0	485.1	Pd^0	335.5
Cu_2O	932.7	$\text{Sn}_{x}\text{Pd}_y\text{Cl}_z$	485.6	PdO	336.4
CuO	933.5	SnO	486.7	PdO_2	337.8
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	934.2	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	486.9	PdCl_2	338.0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	935.0	SnO_2	487.3	SnPdCl_4	338.7
				$\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	339.7

* Термином "соединение" в данном случае обозначаются как простые, так и сложные вещества, а также отдельные группировки, входящие в состав более сложных молекул.

** Данные об энергии связи в литературе отсутствуют, трактовка авторов статьи.

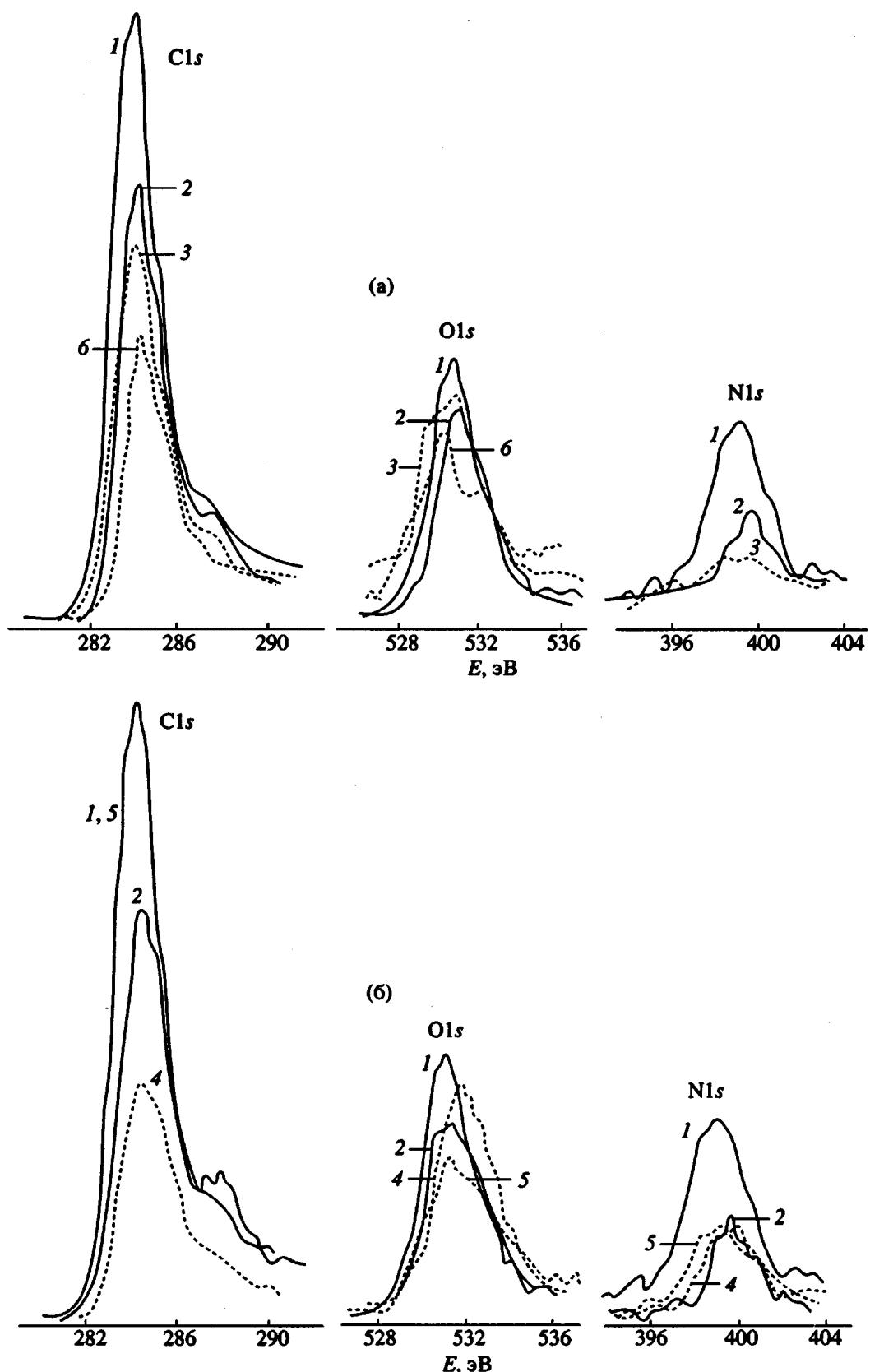


Рис. 2. Рентгенофотоэлектронные спектры, соответствующие атомам углерода, кислорода и азота в составе пленки меди (а) и полиимидной пленки (б) со стороны границы раздела: 1 – поверхность после ее щелочного травления, 2 – внутренняя поверхность пленок меди или полииамида, 3 - 6 – приповерхностные слои меди или полииамида на расстоянии 1, 2, 5 и 20 нм от границы раздела соответственно.

соответствующее наличию групп $=\text{C}=\text{O}$ (рис. 2, табл. 2). В случае образцов отделенной от ПИ-пленки меди пик $\text{C}1s$ асимметричен, значительно большая его площадь соответствует энергии связи 284.5 - 286.5 эВ, причем такая форма этого пика характерна для образцов на разной глубине вплоть до 20 нм. Плечо пика $\text{C}1s$ с энергией связи 287.7 - 288.5 эВ более ярко выражено, его интенсивность выше, чем в исходном полиииде. Степень сдвига в сторону больших энергий связи растет с увеличением расстояния от внутренней поверхности в глубь отслоенной пленки меди. Полученные данные свидетельствуют о том, что в случае образцов металлизированного полииида химические связи атомов углерода со значительной частью окружающих их атомов характеризуется большей степенью ионности, чем в исходном полиииде.

Аналогичное явление сдвига в область больших энергий связи наблюдается и для пика $\text{N}1s$ при сравнении спектров исходной ПИ-пленки после ее щелочного травления и остатков ПИ-пленки, отслоившихся при отрыве вместе с пленкой меди от полииидной подложки (рис. 2, табл. 2). Так, в исходных образцах ПИ-пленки после их щелочного травления, приводящего к раскрытию на поверхности пленки имидных циклов и появлению амидогрупп [15], максимум пика $\text{N}1s$ приходится на 399.3 эВ, а в случае отслоенной пленки меди – на 400.3 эВ. Этот факт указывает на то, что атомы азота принимают участие в химическом взаимодействии с атомами металла, входящими в состав медного покрытия, с образованием связей более ионного характера, чем в полиииде до металлизации. По-видимому, происходит донорно-акцепторное взаимодействие атомов азота, которые входят в состав амидогрупп, с атомами меди.

Форма пика $\text{O}1s$ в спектре РФЭС пленки меди со стороны границы расслаивания (рис. 2) свидетельствует о смещении пика в сторону меньших энергий связи по сравнению с образцами исходной ПИ-пленки до обработки в растворах, содержащих ионы олова, палладия, меди. Наблюдаемые плечи с энергией связи от 530.1 до 531.1 эВ соответствуют наличию в слое ПИ-пленки, непосредственно контактирующем с медным покрытием, оксидов указанных металлов (табл. 2).

Исследование спектров РФЭС внутренней поверхности ПИ-пленки, отделенной от медного покрытия, свидетельствует о том, что она так же, как и внутренняя поверхность медного покрытия, микрогетерогенна и включает фазу металлической меди и фазу полииида, причем последний явно преобладает (рис. 1б, табл. 3), однако атомы меди обнаруживаются внутри оторванной ПИ-пленки даже на глубине ~20 нм от границы расслаивания. Содержание атомов меди мало меняется в разных ярусах приповерхностной части образцов, составляя 3.7 - 4.0 ат. % (рис. 1). Инте-

Таблица 3. Соотношение количества атомов разных элементов на внутренней поверхности полииидной пленки после отслаивания от нее медного покрытия

Глубина расположения исследуемого яруса, нм	Соотношение атомов		
	C : O : N	Cu : Pd : Sn	Cu : C : O
0	4.9 : 1.7 : 1	3.2 : 1.6 : 1	0.07 : 2.9 : 1
2	7.8 : 1.4 : 1	4.9 : 1.6 : 1	0.3 : 5.5 : 1
5	9.1 : 1 : 1	6.7 : 2.2 : 1	0.5 : 9.1 : 1
10	9.7 : 0.8 : 1	6.2 : 2 : 1	0.6 : 12.3 : 1
20	13.9 : 0.9 : 1	3.3 : 1 : 0	0.6 : 15.4 : 1

ресно отметить, что граница расслаивания со стороны ПИ-пленки на глубину до 2 - 3 нм обогащена кислородом: его содержание в 1.3 - 2 раза превышает таковое для неметаллизированной ПИ-пленки (табл. 3).

Расчет возможного атомного содержания кислорода с учетом состава полииида и оксидов меди, палладия и гидроксосоединений олова, указывает на то, что количество кислорода сверхстехиометрично, он имеется на границе раздела, помимо учтенного, в каком-то ином состоянии. Анализ пика $\text{O}1s$ в спектре образцов ПИ-пленки со стороны границы раздела, показывает, что атомы кислорода принимают участие в более разнообразных по энергетике связях, чем это характерно для них в ПИ-пленке после ее щелочного травления (рис. 2). Смещение пика $\text{O}1s$ в сторону больших энергий связи (532.2 - 532.9 эВ) может свидетельствовать о наличии хемосорбированных молекул воды, а появление плеч при 530.1 - 530.9 эВ указывает на участие атомов кислорода в формировании связей с атомами металлов (возможно, олова и меди).

Форма пиков $\text{C}1s$ и $\text{N}1s$, характерных для образцов, освобожденной от медного покрытия ПИ-пленки, как и в случае пленки меди со стороны границы раздела, свидетельствует об их сдвиге в область больших энергий связи по сравнению с положением в случае исходной ПИ-пленки. Это, как и при анализе спектров отслоенного медного покрытия, показывает, что атомы С и N принимают участие в химическом взаимодействии ионного характера с атомами металлов. По-видимому, атомы азота выполняют роль донора электронной пары. Большая прочность химических связей атомов азота с окружающими их атомами подтверждается также необычным для полииида, увеличенным относительным содержанием азота в приповерхностных слоях отделенных друг от друга пленок полииида и меди (табл. 1 и 3).

Анализ распределения атомов металлов (Sn, Pd, Cu), в растворах соединений которых ПИ-пленку обрабатывали в процессе металлизации, свидетельствует о том, что все они содержат-

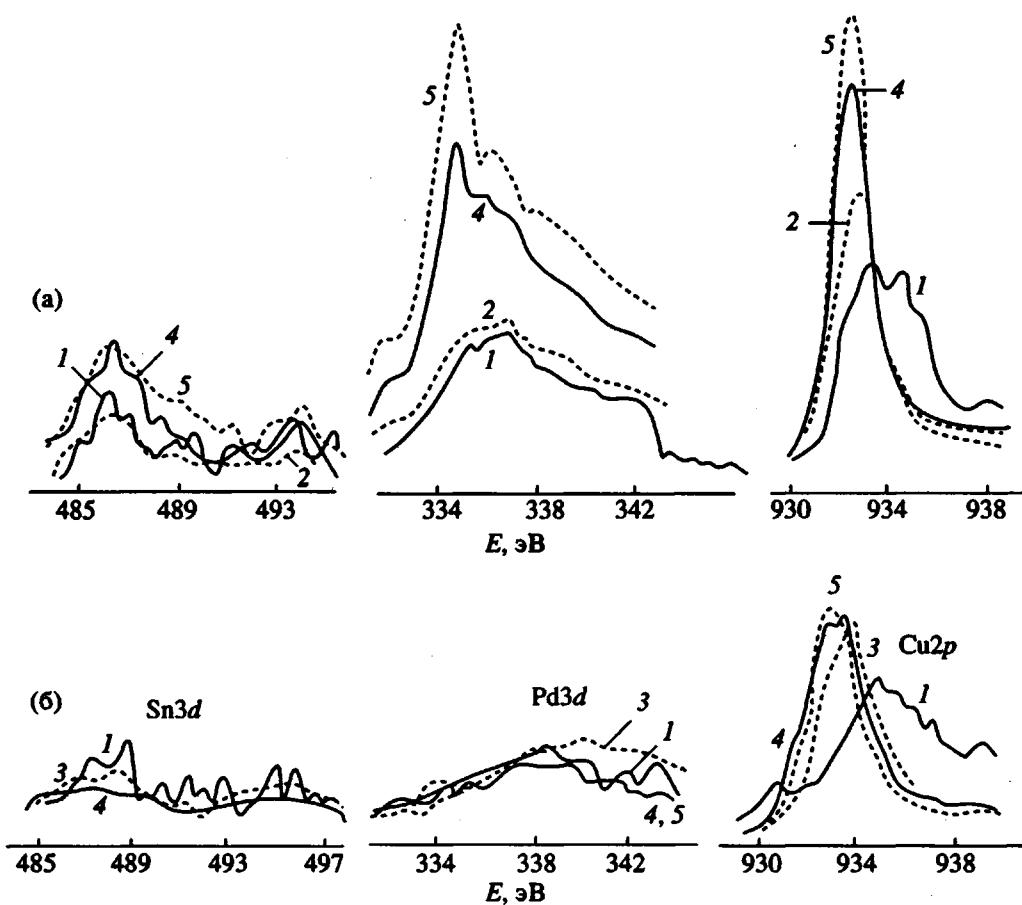


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры, соответствующие атомам олова, палладия и меди в составе пленки меди (а) и полимида (б) со стороны границы раздела. 1 - 5 - приповерхностные слои меди или полимида на расстоянии 0, 1, 2, 10 и 20 нм от границы раздела соответственно.

ся в довольно толстом слое ПИ-пленки: до 10 - 20 нм от границы расслаивания (рис. 1). Из рис. 1 следует, что содержание атомов палладия и меди мало изменяется по мере удаления от границы раздела Си-ПИ-пленка вплоть до 20 нм в глубь полимида. Содержание атомов Pd в пленке меди со стороны границы раздела по мере удаления в глубь пленки меди растет в отличие от неизменного в этом же слое содержания атомов олова, входящих в состав оксо- и гидроксосоединений. По-видимому, в процессе роста зерен меди, катализируемого частицами палладия, пленка меди проникает под эти частицы. Последние оказываются в результате заключенными внутри пленки меди.

Форма пика Pd3d в спектре образцов медного покрытия, отделенного от полимида, указывает на наличие не только металлического палладия (энергия связи 335.5 эВ - рис. 3), но также PdO и сплава Cu-Pd (плечи с энергиями связи 336.4 и 334.7 эВ соответственно - табл. 2). Интенсивность плеча, соответствующего данному сплаву, растет по мере удаления от границы расслаивания внутрь пленки меди. Интенсивность плеча,

характерного для оксида палладия, наиболее высока на поверхности и в приповерхностных слоях отделенной от меди полимиидной подложки (рис. 3, табл. 2).

Форма пика Sn3d свидетельствует о различном химическом окружении атомов олова внутри пленки меди и полимиидной подложки (рис. 3). В первом случае пик сдвинут в сторону меньших энергий связи, преобладают оксо- или гидроксосоединения двухвалентного олова (486.7 эВ), комплексные соединения олова с палладием (485.6 эВ); не исключено, судя по намечающемуся плечу 485.1 эВ, наличие следовых количеств металлического олова. На внутренней поверхности ПИ-пленки преобладают оксосоединения четырехвалентного олова с энергией связи Sn3d, равной 487.3 эВ. Последние в свою очередь находятся в химическом взаимодействии, возможно, с полимиидом, поскольку наблюдается сдвиг пика в сторону еще больших энергий связи, вплоть до 488.7 эВ. Учитывая тот факт, что атомы азота полимиидной подложки участвуют, как нами установлено, в химическом взаимодействии с атомами металлов, можно считать, что наблюдаемый

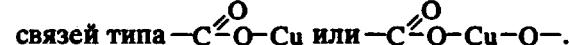
сдвиг пика Sn3d лишний раз подтверждает наличие этого взаимодействия.

Форма пика Cu2p в спектре образцов медного покрытия со стороны границы раздела показывает, что помимо металлической меди ($E_{\text{ca}} = 932.4$ эВ) на внутренней поверхности пленки меди имеется CuO, который доминирует, так как максимум пика Cu2p приходится на 933.3 эВ; кроме того, присутствуют гидроксиды и сульфаты двухвалентной меди (934.2 - 935.0 эВ) и Cu₂O (932.7 эВ) (табл. 2, рис. 3). При переходе к более глубоким ярусам медного покрытия уже на глубине 1 нм исчезают соединения Cu(II), преобладает металлическая медь, но имеется и примесь сплава Cu-Pd (931.5 эВ). Последнее плечо особенно хорошо заметно у образцов отслоенной от медного покрытия ПИ-пленки (рис. 3). Для этих образцов непосредственно на поверхности раздела, как и в случае отделенной пленки меди, наиболее характерными являются соединения Cu(II). На глубине 2 - 20 нм внутри отделенного полииамида доминирует Cu₂O, однако пик Cu2p уширен, что свидетельствует как о разнообразии химического окружения атомов Cu, так и о высокой дисперсности медьсодержащих частиц.

Проведенное исследование с применением методов СЭМ и РФЭС позволило установить, что разрушение путем расслаивания пленочной системы осажденная из раствора медь-полииамид в случае высокой адгезионной прочности системы (700 Н/м и более) происходит не по границе раздела указанных пленок, а в основном в приповерхностной части полииамидной пленки, хотя в значительной мере разрушается и медное покрытие. Последнее происходит за счет отрыва отдельных зерен меди. Толщина наиболее слабого приповерхностного слоя ПИ-пленки, в котором в основном происходит разрушение, составляет около 2 нм, хотя могут затрагиваться и значительно более далекие от границы раздела ярусы до 20 нм и более. Об этом свидетельствуют как электронно-микроскопические наблюдения "обрывков" ПИ-пленки, находящихся на внутренней поверхности отделенной пленки меди, так и характер распределения атомов углерода, азота и кислорода, которые содержатся в пленке меди даже на удалении до 20 нм и более от границы раздела. Специально проведенное исследование методом РФЭС системы полииамид-пленка химически осажденной меди без ее расслаивания (послойное стравливание ионами аргона производили со стороны пленки меди толщиной 10 нм) также показало, что оксосоединения Sn, Cu, Pd и частицы металлических Cu и Pd находятся не только на поверхности, но и внутри ПИ-пленки вплоть до глубины 25 нм и более, а тонкая пленка меди содержит помимо металлической меди палладий и кислородсодержащие соединения Sn(II) и (IV).

Форма пиков C1s, N1s, O1s, Sn3d, Pd3d и Cu2p свидетельствует о том, что приповерхностный слой полииамидной подложки, на которую осаждено медное покрытие, представляет собой композиционный материал, включающий оксиды меди (I), (II), металлическую медь, оксо- и гидроксосоединения Sn(II) и (IV), металлический палладий и сплав Cu-Pd. Граница расслаивания системы Cu-ПИ-пленка в сравнении с любыми другими ярусами пленочной системы полииамид-меди обогащена кислородом, входящим в состав указанных оксо- и гидроксосоединений, функциональных групп полииамида и окклюдированных из обрабатывающих ПИ-пленку в процессе металлизации растворов молекул воды.

Форма пика C1s в спектрах РФЭС образцов полииамида, соответствующих границе расслаивания со стороны как пленки меди, так и полииамидной подложки, свидетельствует о формировании химических связей между атомами углерода и металлов, отличающихся большой степенью ионности в сравнении со связями атомов углерода в исходном полииамиде. С учетом этого факта, а также известных литературных данных о раскрытии имидных циклов и формировании карбоксильных групп, способных к обменным реакциям с ионами металлов при обработке полииамида перед металлизацией растворами щелочей [3, 15], а также с учетом полученных в настоящей работе результатов о формировании на границе контакта Cu-ПИ-пленка кислородных соединений олова, палладия и меди, следует вывод об образовании



Форма пика N1s, соответствующего образцам пленки меди и ПИ-пленки на границе их расслаивания и характеризующегося сдвигом в область больших энергий связи по сравнению с аналогичным пиком для неметаллизированного полииамида, свидетельствует о химическом взаимодействии атомов азота, входящих в состав травленого полииамида, с атомами меди, формирующими покрытие. Это взаимодействие, по-видимому, является донорно-акцепторным.

Результаты исследования указывают на когезионный механизм разрушения в слабом приграничном слое пленочной системы осажденная из растворов пленка меди-полииамид, и на значительную роль в адгезии химического взаимодействия между атомами, входящими в состав обеих пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьев Т.Н., Рухля В.А., Свиридов В.В., Герт Е.В. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 3. С. 552.
2. Воробьев Т.Н., Рухля В.А., Бодрых Т.И., Свиридов В.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1986. № 2. С. 104.

3. Рухля В.А., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В., Ласточкина В.А. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 3. С. 655.
4. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Степанова Л.И. М., 1989. 25 с. Деп. в ВИНТИ 10.04.89, № 2731-В89.
5. Воробьева Т.Н., Рухля В.А. // Тез. докл. I Всесоюз. науч.-техн. конф. "Актуальные проблемы технологии композиционных материалов и радиокомпонентов в микроэлектронных информационных системах". Ялта, 1990. С. 220.
6. Burkstand J.M. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 7. P. 4795.
7. Watts J.F., Castle J.E. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. № 10. P. 2987.
8. Зильберман А.Б., Фридман Б.С., Гусева М.С., Ефимов М.А., Архиреев В.Е. // Пласт. массы. 1989. № 2. С. 52.
9. Jackson R.L. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 1. P. 95.
10. Свиридов В.В., Рухля В.А., Воробьева Т.Н. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1984. № 6. С. 97.
11. Егоренков Н.И., Линь Д.Г., Цыганок В.Н., Бельский В.А. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1974. № 2. С. 105.
12. Калнишь М.М., Озолиньши Ю.Л., Малерс Ю.Я. // Изв. АН Латвийской ССР. Сер. хим. 1985. № 4. С. 435.
13. Нефедов В.И. Рентгенозадорная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984.
14. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Бриггса Д., Сиха М.П. М.: Мир, 1987.
15. Адррова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. Полимииды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.

Phase Boundary of the Polyimide–Copper System

T. N. Vorob'eva

*Research Institute of Physicotechnical Problems, Belarussian State University,
Leningradskaya ul. 14, Minsk, 220080 Belarus'*

Abstract – The phase boundary in the system comprising a copper film deposited from solution onto a polyimide substrate was studied by X-ray photoelectron spectroscopy and electron microscopy. The boundary region represents a composite containing, in addition to metallic copper and polyimide, also Cu(I) and Cu(II) oxides, metallic Pd, PdO, oxo and hydroxo compounds of Sn(II) and Sn(IV), and a Cu–Pd alloy. This transition layer extends to a depth of not less than 20 nm from the interface into both polymer and copper films. The interphase and adhesion interactions are provided by the formation of $-C=O-O-Cu$ and $-C=O-O-Cu-O-$ bonds and via the donor-acceptor mechanism with participation of nitrogen atoms from amido groups.