

**POLYIMIDE FILMS AS PROTECTIVE POLYMER FOR
MICROELECTRONIC GAS SENSORS**

Ms.Naiyana Asawakanjana

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

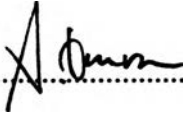
1997

ISBN 974-636-180-5

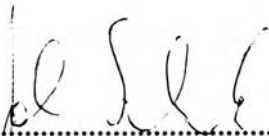
I17684377


Thesis Title : Polyimide films as Protective Polymer for
Microelectronic Gas Sensors
By : Ms Naiyana Asawakanjana
Program : Polymer Science
Thesis Advisors : Prof. Johannes Schwank
Assoc. Prof Anuvat Sirivat


Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Master's Degree of Science.


..... Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee


.....
(Prof. Johannes Schwank)


.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)


.....
(Assoc. Prof. Kanchana Trakulcoo)

บทคัดย่อ

นัยนา อัครวาทญาณ : พอลิเมอร์ฟิล์มที่ใช้ในการป้องกันอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส (Polyimide Films as Protective Polymer for Microelectronic Gas Sensors) อ.ที่ปรึกษา : ศ. ชะวังก์ โจฮันเนส (Prof. Schwank Johannes) และ รศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 98หน้า ISBN 974-636-180-5

ในปัจจุบันการพัฒนาฟิล์มของโลหะบ่อยครั้งมักจะนำมาใช้เป็นธาตุที่แอคทีฟในอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สขนาดจิ๋วของซิลิกอน อุปกรณ์ตรวจจับแก๊สกว่า 500 ชิ้นสามารถผลิตบนแผ่นซิลิกอนเพียงชิ้นเดียว ขั้นตอนสุดท้ายในการประกอบฟิล์มของโลหะต้องอาศัยเทคนิค Chemical Vapor Deposition (CVD) กระบวนการ CVD นี้ นำมาใช้ในการฝังเครื่องทำความร้อนขนาดเล็กของซิลิกอนที่ผ่านการเติม โบรอนแล้วลงบนแผ่นซิลิกอนอีกทีหนึ่ง เครื่องทำความร้อนบนอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สนี้จะนำมาใช้เป็นตัวอุปกรณ์กำเนิดความร้อนในกระบวนการเกาะติดด้วยความร้อน Thermal Deposition ของสารตั้งต้นของฟิล์มของโลหะลงบนอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สระหว่างที่ขบวนการนี้กำลังดำเนินอยู่นั้นพื้นผิวด้านบนและด้านล่างของอุปกรณ์ตรวจจับจะร้อนขึ้น ฟิล์มของโลหะซึ่งสามารถเคลือบลงบนพื้นที่ร้อนจึงไม่ใช่แค่เพียงเคลือบลงบนด้านบนของอุปกรณ์เท่านั้น แต่ยังสามารถเคลือบลงบนด้านล่างของอุปกรณ์ได้อีกด้วย ทำให้เครื่องทำความร้อนขนาดจิ๋วที่ทำจากซิลิกอนที่ผ่านการเติม โบรอนเกิดการลัดวงจร วิธีการแก้ปัญหาทางหนึ่งคือการเคลือบสารที่เป็นฉนวนลงบนด้านหลังของอุปกรณ์ตรวจจับ เช่น พอลิอิมิด

งานวิจัยนี้มุ่งวิจัยสารตั้งต้นของพอลิอิมิดสามชนิดที่แตกต่างกัน ได้แก่ พอลิอิมิดแอซิด ของ PI2610, PI2540 และ PI2579 จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเก็บบ่มสารตั้งต้นพบว่า ปฏิกริยาอิมิดิเคชันจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 250°C โดยการศึกษาผลการทดลองจากฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรสโคปี และ เทอร์โมกราวิเมตรี จากการเปรียบเทียบข้อมูลของฟิล์มพอลิอิมิดที่เคลือบลงบนแผ่นซิลิกอนของฟิล์มพอลิอิมิดทั้งสามชนิด พบว่า ฟิล์มของ PI2610 ซึ่งเป็นฟิล์มของโมเลกุลที่มีโครงสร้างแข็งมีเสถียรภาพทางความร้อนดีที่สุด และมีค่าสัมประสิทธิ์ของการขยายตัวเนื่องจากความร้อนตามแนวของแผ่นฟิล์มต่ำและใกล้เคียงกับของซิลิกอนมากที่สุด อย่างไรก็ตามสัมประสิทธิ์ของการขยายตัวเนื่องจากความร้อนตามแนวความหนาของฟิล์มของ PI2610 มีค่าสูงมาก ดังนั้นการเลือกใช้ฟิล์มที่เหมาะสมอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สจึงต้องคำนึงถึงความเหมาะสมของเสถียรภาพของฟิล์มในอุณหภูมิสูง สัมประสิทธิ์ของการขยายตัวเนื่องจากความร้อน การติดเกาะของฟิล์มบนแผ่นซิลิกอน และความเรียบของผิวฟิล์มที่เคลือบ

ABSTRACT

952009 : POLYMER SCIENCE PROGRAM
KEY WORD : POLYIMIDE/IMIDIZATION/THERMAL STABILITY/
COEFFICIENT OF LINEAR THERMAL EXPANSION/
SURFACE TOPOLOGY/DIELECTRIC PROPERTIES/
LOW DIELECTRIC LAYER
NAIYANA ASAWAKANJANA: POLYIMIDE FILMS AS
PROTECTIVE POLYMER FOR MICROELECTRONIC
GAS SENSORS : THESIS ADVISORS : PROF.
JOHANNES SCHWANK AND ASSOC. PROF ANUVAT
SIRIVAT 98 pp. ISBN 974-636-180-5

Metal films are frequently used as the active sensing elements of silicon micromachined gas sensors. Up to 500 sensors can be fabricated on a single silicon wafer. The final step in the fabrication is the deposition of a thin metal film which can be accomplished using Chemical Vapor Deposition (CVD) This CVD process utilizes the boron-doped silicon heater built into each sensor to initiate the thermal decomposition of the metal film precursor molecules. Since both the front and backside of the sensor get hot during this process, metal particles are deposited not only on the sensor front end, but also on the backside. Consequently, the doped silicon heater tends to short out during the chemical vapor deposition process. One strategy to overcome this problem is to coat the heater on the backside of each sensing device with a protective insulating polymer such as a polyimide film.

This project evaluated different polyimide films as candidates for such protective coatings. The PI2610, PI2540 and PI2579—commercial polyamic acid (PAA) precursors of polyimide films were studied. Optimized curing condition for cyclization of PAA showed full imidization above 250°C based on FTIR and TGA data. Comparing the three polyimide films on silicon substrates, it was found that the rigid, rod-like PI2610 film had the best thermal stability and the lowest thermal expansion coefficient, being closest to the value of the silicon substrate. However, the adhesion of this film to the silicon wafer was poor due to the high thermal expansion in the z direction. Thermal stability, thermal expansion, adhesion strength and smoothness of the films were investigated as being important parameters for optimization.

ACKNOWLEDGMENTS

Since this is a the pioneering work on a characterization of polyimide film at the Petroleum and Petrochemical College, it was a hard time to set up new instruments for the experiment. To identify all the contributing individuals would be a very long list. Special thanks go to several, however, whose contribution played a significant role in this study. These include Prof. Johannes W. Schwank, Department of Chemical Engineering, University of Michigan who contributed to the thesis writing, fabrication techniques and characterizations, Assoc. Prof. Sirivat Anuvat of The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University who advised and helped closely during the experimental works. The author would also like to thank Sanjeev Majoo, Department of Chemical Engineering, University of Michigan for the silicon substrates and the advise in dielectric constant measurement of the thin films, Prof Erdogan Gulari who contributed the polyamic acid solution as the precursor for the polyimide fabrication and some useful suggestions on the IR experiment, Mr. Weera Boon-In for the acrylic sheet, Mr. Siriwat Wettayawetin for the Kapton film, Mr. Suppachai Cormanee and Mr. Paitoon for the temperature controller installation. She is particularly indebted to C.P.O.Poon Arjpru, the electrical technician at The Petroleum and Petrochemical college who helped in the nitrogen purge oven design and fabrication.

The author also thanks all of my family, my friends and all the staff of the PPC who encouraged me in carrying out all the experiment and this thesis writing. And finally she is indebted to The Petroleum and Petrochemical College and Bangchak Petroleum (Thailand) Public Limited. for the financial support during the two years in the Petroleum and Petrochemical College.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	PAGE
Title Page	i
Abstract	ii
Acknowledgments	vii
Table of Contents	viii
List of Tables	x
List of Figures	xi
I INTRODUCTION	
1.1 Microelectronic Gas Sensor	1
1.2 Objectives	3
1.3 Polyimide Films	4
1.3.1 Basic Chemical Reaction	4
1.3.2 Degree of Imidization	5
1.3.3 Thermal Expansion Behaviors	6
1.3.4 Polyimide Structure in Thermal Treatments	7
1.3.5 Surface Topology of Polyimide	7
1.3.6 Solid Dielectric Properties	7
II EXPERIMENTAL SECTION	
2.1 Materials	10
2.2 Instrumentation	11
2.2.1 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)	11
2.2.2 Wide Angle X-ray Diffraction (WAXD)	12

CHAPTER	PAGE
2.2.3 Thermogravimetric Analyzer (TGA)	12
2.2.4 Thermomechanical Analyzer (TMA)	12
2.2.5 Optical Microscope	12
2.2.6 Atomic Force Microscope (AFM)	13
2.2.7 Electric Puncture Tester	13
2.2.8 AC-Impedance/Gain Phase Analyzer	14
2.2.9 Oven with N ₂ Gas Flow	14
2.3 Sample Preparation and Characterizations	14
2.3.1 FTIR	14
2.3.2 WAXD	15
2.3.3 TGA	16
2.3.4 TMA	17
2.3.5 Film Surface	18
2.3.6 Dielectric Breakdown Strength Measurement	19
2.3.7 Dielectric Constant and Dissipation Factor	20
III RESULTS	
3.1 FTIR	22
3.1 WAXD	29
3.3 TGA	32
3.3.1 Effect of Curing Temperature	39
3.3.2 Effect of Curing Rate	39
3.3.3 Effect of Curing Time	40
3.3.4 Effect of Substrate	41
3.4 TMA	43
3.4.1 In-plane CTE (α_{xy}) of Polyimide Films	43

CHAPTER	PAGE
3.4.2 Out-of-plane (α_z) of Polyimide Films	45
3.4.3 Effect of Curing Time on In-plane CTE	46
3.4.4 Effect of Thermal Cycling on In-plane CTE of Polyimide films	47
3.5 Surface Topology of Polyimide on Silicon Wafer	49
3.6 Dielectric Properties	60
3.6.1 Dielectric Strength	61
3.6.2 Dielectric Constant and Dissipation Factor	61
IV DISCUSSION	
4.1 Degree of Imidization	63
4.2 Thermal Properties of Polyimide Films	65
4.3 Surface Topology of the Polyimide Films	69
4.4 Electric Properties of Polyimide Films	70
V CONCLUSIONS	71
REFERENCES	73
APPENDICES	
Appendix I	76
Appendix II	81
Appendix III	88
Appendix IV	93
Appendix V	97

CHAPTER**PAGE****CURRICULUM VITAE****98**

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1	Band assignments for the peaks changes when varying the final curing temperature of BPDA-PDA, PMDA-ODA and BTDA-ODA/MPD polyimide films	22
2	Summary of T_d of polyimide films	42
3	In-plane CTE data, expansion temperature and yielding temperature of polyimide films	45
4	Out-of-plane CTE of the polyimide films	45
5	Dielectric strength of polyimide films compared with the insulating polyethylene film	60
6	Dielectric constant and dissipation factors of polyimide films	60

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1	Top view and cross section of the gas detector structure	3
2	Mechanism of polyimide formation	5
3	Chemical structures and some properties of poly(amic acid) precursors and the resulting polyimide films	10
4	Electrode shape for electric puncture tester	13
5	Micrometer-electrode system	21
6	Effect of curing temperature on the FTIR spectra of (a) BPDA-PPD (PI-2610) (b) PMDA-ODA (PI2540) (c) BTDA-ODA/MPD (PI2579) obtained from the peak height ratio at 1778 cm^{-1} and 1015 cm^{-1}	25
7	Percent conversion of imidization plotted as a function of curing temperature for the films from the peak height ratio at calculated the frequency of 1778 cm^{-1} and normalized with 1015 cm^{-1}	26
8	Percent conversion of imidization plotted as a function of curing temperature for the films from the peak height ratio calculated at the frequency of 1380 cm^{-1} and normalized with 1015 cm^{-1}	27
9	The effect of curing rate on the degree of imidization of the polyimide films cured at 400°C for 30 minutes	28

FIGURE		PAGE
10	The wide angle X-ray spectra of the polyimide films on the glass substrate (a) BPDA-PPD, b) PMDA-ODA and (c) BTDA-ODA/MPD	30
11	The wide angle X-ray spectra of the polyimide films on silicon wafer a) BPDA-PPD, (b) PMDA-ODA and (c) BTDA-ODA/MPD	31
12	Thermogram of the films cured at low and high temperatures for 30 minutes showing the four decomposition regimes.	32
13	Hydrogen bonding in the complexes of the (amic acid) and the NMP solvent	34
14	The decomplexation temperature of different films of scanning rates of (a) 10°K/min, and (b) 60°K/min	35
15	Weight loss of polyimide films at various curing temperatures scanned at the rate of 10°K/min	37
16	Weight loss of polyimide films at various curing temperatures scanned at the rate of 60°K/min.	38
17	No correlation of thermal degradation of polyimide films with the curing temperature	39
18	No correlation of thermal degradation of polyimide films with the curing rate	40
19	No correlation of thermal degradation of polyimide films with the curing time and the degradation temperature of PI-2610 films with substrate and without substrate	41
20	Effect of substrate on T_d of PI-2610 films cured 400°C for 30 minutes	42

FIGURE	PAGE
21 The plots of the in-plane CTE versus temperature polyimide films	44
22 The out-of-plane CTE of the polyimide films	46
23 Effect of curing time on the mechanical properties of polyimide films	47
24 In-plane CTE of polyimide films at ten cycles	48
25 Optical microscopic images of BPDA/PPD coated Pt Electrode on fused SiO ₂ wafer cured at 400C for 30 minutes	51
26 Optical microscopic images of BPDA/PPD coated Si<100> wafer cured at 400°C for 30 minutes	52
27 Optical microscopic images of PMDA/ODA coated Pt Electrode on fused SiO ₂ wafer cured at 400°C for 30 minutes	53
28 Optical microscopic images of PMDA/ODA coated Si<100> wafer cured at 400C for 30 minutes	54
29 Optical microscopic images of BTDA/ODA-MPD coated on Pt Electrode on fused SiO ₂ wafer cured at 400°C for 30 minutes	55
30 Optical microscopic images of BTDA/ODA-MPD coated on Si<100> wafer cured at 400°C for 30 minutes	56
31 Surface images of BPDA/PPD coated on Si wafer with pre-applied 0.05 % and 0.1 % adhesion promoter the surface	57
32 AFM images of the BPDA/PPD film surface cured at 400°C for 30 minutes on the Si<100> wafer	58
33 AFM images of the PMDA/ODA film surface cured at 400°C for 30 minutes on the Si<100> wafer	59

FIGURE		PAGE
34	AFM images of the BTDA/ODA-MPD film surface cured at 400°C for 30 minutes on the Si<100> wafer	60
35	The possible interatomic links mechanism during the curing of poly(amic acid)s	63
36	Possible model for the polyimide film of the rigid and flexible chains	66
37	Delocalization of lone pair electron on the PMDA-ODA chain compared with that of the BPDA-PPD	67