

УДК 621.315.592

МИКРОТВЕРДОСТЬ СТРУКТУР ПОЛИМЕР – КРЕМНИЙ

Н.В. ВАБИЩЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук, доц. **С.А. ВАБИЩЕВИЧ**
(Полоцкий государственный университет);
канд. физ.-мат. наук **Д.И. БРИНКЕВИЧ**, **С.Д. БРИНКЕВИЧ**
(Белорусский государственный университет, Минск)

Методом индентирования исследованы прочностные характеристики пленок статистического сополимера метакриламид – метилметакрилат на пластинах монокристаллического кремния. Установлено, что при нагрузках примерно 20 г имеет место переход от упругой к пластической деформации композиций полимер – кремний. С увеличением толщины полимерной пленки микротвердость композиции пленка – подложка снижалась. Это обусловлено тем, что на прочностные свойства пленок оказывает существенное влияние наличие сильной адгезионной связи между кремнием и сополимером. Прочностные характеристики существенно зависели от состава и толщины полимерной пленки. Для пленок толщиной 80 мкм зависимости микротвердости от нагрузки схожи с аналогичными зависимостями, характерными для пленок твердых материалов – с увеличением нагрузки на индентор микротвердость снижается и выходит на постоянное значение. Для тонких пленок (толщиной менее 15 мкм) наблюдался эффект ориентационного упрочнения (увеличение микротвердости при возрастании нагрузки).

Введение. В производстве изделий радиоэлектронной аппаратуры полимерные пленки используются в основном в качестве диэлектрических слоев в малогабаритных конденсаторах, а также в качестве защитных слоев тонкопленочных структур. Такое их применение обусловлено, прежде всего, хорошими термостойкостью и электрической прочностью, химической стойкостью к растворам кислот и щелочей, высокой адгезией пленок к полупроводникам при высокой эластичности и устойчивости к пластическим деформациям [1, 2]. Полимерные пленки особенно привлекательны из-за относительно недорогостоящей технологии их получения. В последнее время внимание исследователей сконцентрировано на создании различных электронных устройств с использованием полимерных пленок, таких как сенсорные и электрохимические датчики, электролюминесцентные приборы, диоды Шоттки и органические транзисторы [3, 4]. Отметим, что микроволноводные структуры типа полимер – SiO_2 – Si широко используются в технологии интегральной оптоэлектроники для обеспечения функционирования различных устройств. В качестве волноводного слоя в этих структурах перспективно применение таких полимеров, как полиметилметакрилат и его сополимеров [5]. Кроме того, сополимеры метилметакрилата (ММА) используются в качестве чувствительных к ультрафиолетовому излучению фоторезистов, обеспечивающих повышенную разрешающую способность [6], а также находят другое применение [7].

Одной из основных причин деградации электрических параметров полупроводниковых приборов являются механические и термические воздействия в процессе разделения пластин на кристаллы, монтажа кристаллов, микросварки проволочных и пайки ленточных выводов, герметизации. Структурные и остаточные термомеханические напряжения на операциях сборки полупроводниковых приборов могут достигать разрушающего полупроводниковый материал уровня [8]. В связи с вышесказанным задача исследования прочностных свойств структур полимер – кремний является весьма актуальной.

Методика эксперимента. Статистические сополимеры метакриламид (ММА) – метилметакрилат (ММА) с различным соотношением ММА : ММА синтезировались методом радикальной полимеризации из соответствующих мономеров. Пленки (толщиной 15...80 мкм) наносились на пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5 в виде концентрированного раствора, после чего проводилось удаление растворителя в изотермических условиях (при 25 °С). Параметры пленок представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры исследованных полимерных пленок

Номер образца	Состав пленки сополимера, ММА : МАА	Глубина проникновения индентора для разных нагрузок, мкм			Толщина пленки, мкм
		10 г	20 г	50 г	
1	6 : 4	2,1	2,6	3,7	15
2	6 : 4	2,6	4,3	8,2	80
3	4 : 6	2,7	4,2	7,6	80
4	1 : 1	2,5	2,8	3,7	80

Измерения микротвердости проводились по стандартной методике на приборе ПМТ-3 в результате 40...50 испытаний с применением статистического метода обработки данных [9]. Погрешность измерения микротвердости не превышала 4 %. Известно, что подложка оказывает существенное влияние на величину микротвердости твердотельных композиций пленка – подложка [10 – 13]. Это влияние наиболее сильно проявляется в случае «твердой» пленки на «мягкой» подложке, когда не только упругая, но и пластическая деформация подложки начинается уже на начальной стадии индентирования. В этом случае влияние подложки ощущается уже при глубине проникновения индентора около 6...10 % от толщины пленки [12, 13]. В случае «мягкой» пленки на «твердой» подложке пластическая деформация локализуется в пленке и микротвердость композиции пленка – подложка существенно возрастает лишь при глубине проникновения индентора, равной толщине пленки [11]. Указанные обстоятельства и определили выбор максимальной нагрузки на индентор. Минимальная нагрузка на индентор определялась из следующего условия: глубина проникновения индентора должна превышать высоту неровностей поверхности пленки, поскольку в противном случае будут иметь место искажения реальной площади контакта пленка – индентор.

При микро- и наноиндентировании наблюдается изменение формы отпечатка за счет упругого последствия при разгрузке. В достаточно пластичных материалах вершины отпечатка своего положения не меняют, т.е. расстояние между вершинами при возврате сохраняется [14]. Поэтому измерялись обе диагонали отпечатка, а микротвердость рассчитывалась по их среднему значению. В данной работе измерялась «восстановленная» микротвердость [16].

Экспериментальные результаты и их обсуждение. При малых нагрузках (P) в пленках статистического сополимера метакрилат – метилметакрилат наблюдается упругая деформация. То есть при снятии нагрузки происходит упругая релаксация приповерхностной области пленки. Так, для образцов № 1 и 4 из таблицы 1 при $P = 5$ г наблюдалось не более 5...10 % отпечатков; подавляющее большинство отпечатков восстанавливалось полностью. Увеличение нагрузки (свыше 10 г) приводит к возрастанию вклада пластической деформации. Однако величина указанного эффекта существенно зависит от состава и толщины пленки. Так, для образцов № 2 и 3 (см. табл. 1) при нагрузках 30...50 г деформация была преимущественно пластической, т.е. отношение диагонали невосстановленного и восстановленного отпечатков $d_{невост} : d_{вост}$ был близок к 1. Искажений отпечатков и трещин в углах не наблюдалось. По форме отпечатки были близки к форме индентора. Существенных различий в размерах диагоналей не отмечалось. Это свидетельствует о том, что пленки являются изотропными, а характер деформации в них – гомотенный.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют утверждать, что при нагрузках примерно 20 г в указанных образцах имеет место переход от упругой к пластической деформации.

С другой стороны, в образце № 4 (и в меньшей степени № 1) даже при максимальной нагрузке, 50 г, сохранялась достаточно высокая доля упругопластичной деформации. В этих образцах наблюдались искажения формы отпечатка, обусловленные упругим последствием при снятии нагрузки (рис. 1). Вокруг отпечатков в образцах № 1 и 4 (особенно при малых нагрузках) наблюдались навалы (эффект выдавливания материала), высота которых достигала 0,5...1,5 мкм.

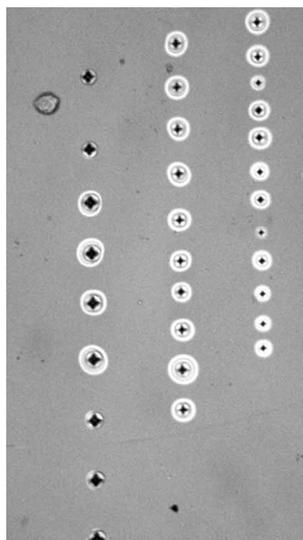


Рис. 1. Поверхность пленки после нанесения отпечатков с нагрузками 50, 20 и 10 г (вертикальные ряды)

Отметим, что размеры навалов и области деформации (ее диаметр в 4...5 раза превышал размеры отпечатка) достигали максимума при нагрузке 20 г. При дальнейшем возрастании нагрузки до 50 г диаметр области деформации и высота навалов не увеличивались, а вокруг большей части (~ 60 %) отпечатков их вообще не наблюдалось.

Проблема выдавливания (pile-up) либо вдавливания (sink-in) материала пленки вдоль граней пирамиды индентора известна давно и широко обсуждается исследователями [11, 13, 14]. Авторами [11] для тонких металлических пленок с применением атомно-силовой микроскопии отпечатков было показано, что эффект вдавливания материала (навалы) наблюдается в случае «мягкой» пленки на «твердой» подложке. Когда же микротвердости пленки и подложки близки, не наблюдается ни вдавливания, ни выдавливания материала вокруг отпечатков индентора. Однако в нашем случае сказанное не совсем справедливо. Так, «навалы» отсутствовали в пленках № 2 и 3 с меньшей микротвердостью, чем у пленок № 1 и 4. Это свидетельствует о том, что механизм возникновения «навалов» в металлических и в исследованных в настоящей работе полимерных пленках различен.

Измеренные значения восстановленной микротвердости исследованных полимерных пленок варьировались в широких пределах (от 0,2 до 1,5 ГПа) и существенно зависели от нагрузки, состава и толщины пленки (рис. 2).

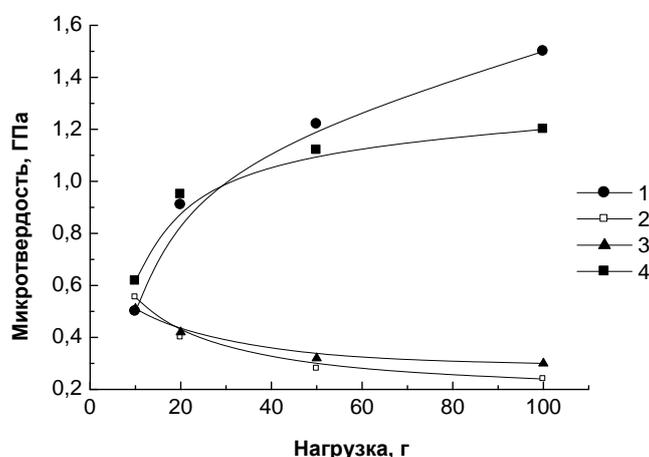


Рис. 2. Зависимость восстановленной микротвердости от нагрузки. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

В отличие от монокристаллических полупроводников для полимерных пленок характерны достаточно большие разбросы измеряемых значений диагоналей отпечатков и, следовательно, рассчитанных значений микротвердости. Так, полуширина случайного распределения измеренных величин микротвердости зависела от нагрузки и составляла 3...20 % от величины микротвердости (табл. 2). При больших нагрузках гистограмма случайного распределения величин микротвердости представляла собой гауссово распределение, наиболее четко выраженное для образцов № 2 и 3. В указанных образцах полуширина распределения микротвердости составляла 3...5 % при нагрузке 50 г и была близка к аналогичным величинам, характерным для монокристаллических полупроводников (2...3 % для кремния) [16]. В образцах № 1 и особенно 4 полуширина распределения микротвердости была существенно (в 2...3 раза) выше.

Таблица 2

Полуширина случайного распределения микротвердости исследованных полимерных пленок при различных нагрузках

Номер образца	Состав пленки сополимера, MMA : МАА	Полуширина случайного распределения микротвердости, %		
		10 г	20 г	50 г
1	6 : 4	15	10	8
2	6 : 4	8	6	5
3	4 : 6	5	4	3
4	1 : 1	17	17	19

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о высокой неоднородности исследованных пленок. Так, в полупроводниковых материалах [18] увеличение полуширины случайного распределения величины микротвердости обычно связывается с образованием крупных неоднородностей (включений второй фазы) с размерами, близкими к размерам отпечатка индентора (в исследованном случае $\sim 20 \dots 40$ мкм). С другой стороны, согласно [18] разброс значений прочностных характеристик полимерных пленок обусловлен неоднородностью (вероятнее всего, неомогенностью, хотя нельзя исключить и формирование мезофаз) материала, а количественная оценка этого разброса (величина полуширины распределения) может служить количественной оценкой неоднородности. Таким образом, полученные экспериментальные результаты указывают на существенно более высокую (в 2...3 раза) неоднородность образцов № 1 и особенно № 4 по сравнению с образцами № 2 и 3.

С увеличением толщины полимерной пленки микротвердость композиции пленка – подложка снижалась. Об этом свидетельствует сравнение кривых 1 и 2 на рисунке 2, а также экспериментальные данные, приведенные на рисунке 3. Отметим, что зависимость, приведенная на рисунке 3, измерялась на пленке состава метилметакрилат : метакриламид = 4 : 6, толщина которой плавно изменялась от 50 до 80 мкм.

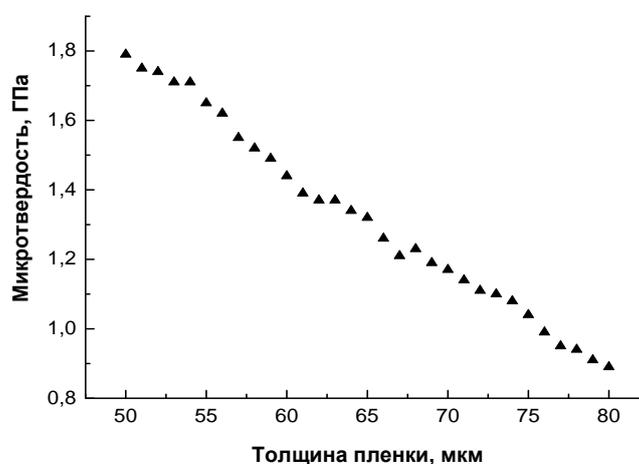


Рис. 3. Зависимость восстановленной микротвердости пленки от ее толщины (нагрузка 50 г)

Зависимость восстановленной микротвердости (H) от нагрузки на индентор (P) иллюстрируемая рисунком 2, приведена для нагрузок, превышающих 5 г, когда наблюдаются все 100 % отпечатков и имеет место пластическая деформация. Характер указанных зависимостей существенно зависит от состава и толщины полимерной пленки. Для толстых пленок (см. рис. 2, кривые 2 и 3) зависимости микротвердости от нагрузки схожи с аналогичными зависимостями, характерными для кристаллов и пленок твердых материалов – с увеличением нагрузки на индентор микротвердость снижается и выходит на постоянное значение [12, 14, 17]. Для тонких пленок и толстой пленки состава MMA : MAA = 1 : 1 (образцы № 1 и 4, см. табл. 1) данные зависимости кардинально отличаются (см. рис. 2, кривые 1 и 4) – с ростом нагрузки микротвердость существенно (в 2...3 раза) возрастает.

Таким образом, комплекс экспериментальных данных указывает на различный характер деформаций при индентировании образцов № 2 и 3, с одной стороны, и образцов № 1 и 4 – с другой. Процессы деформации в образцах № 2 и 3 схожи с процессами деформации, протекающими в твердых телах (монокристаллах и поликристаллах). Характер изменений при индентировании образцов № 1 и 4 более сложен. В них при увеличении нагрузки наблюдается рост значений микротвердости при одновременном увеличении пластичности.

Полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены с учетом следующих обстоятельств. Сополимеры метакриламид – метилметакрилат относят к аморфно-кристаллическим полимерам. Они состоят из кристаллических областей, разделенных аморфными зонами, причем одна и та же полимерная цепь в силу большой длины может входить как в первые, так и во вторые области. Объемная степень кристалличности – доля объема, занятая кристаллитами – зависит от условий кристаллизации, состава и природы полимера, присутствия примесей и т.д. При внешних механических воздействиях возможно разрушение слабых межмолекулярных связей и смещение цепей полимера с образованием областей с молекулярным упорядочением, так называемая «кристаллизация» в аморфных областях. Такое молекулярное упорядочение наблюдалось авторами [19] при облучении полиметилметакрилата миллисекундными

лазерными импульсами. При приложении внешней нагрузки (индентировании) ориентация молекул полимера приводит к известному эффекту ориентационного упрочнения полимеров [18]. В наших экспериментах указанный эффект проявлялся в образце № 4 с одинаковым содержанием метилметакрилата и метакриламида. При изменении состава сополимера в ту или иную сторону (образцы № 3 и 2) эффект ориентационного упрочнения (увеличение микротвердости при возрастании нагрузки) не наблюдался.

Следует отметить также существенное влияние на результаты экспериментов кремниевой подложки. Это проявлялось в увеличении микротвердости при снижении толщины пленки (см. рис. 3), а также в зависимости значений микротвердости от нагрузки для тонких пленок (см. рис. 2 кривая 1). Это обусловлено тем, что на прочностные свойства пленок оказывает существенное влияние наличие сильной адгезионной связи между кремнием и сополимером. Так, на поверхности кремния всегда имеется естественный окисел толщиной до 30 Å, который в нормальных условиях формируется в течение нескольких минут и дальше практически не растет. С другой стороны, как показано в [21], между полиметилметакрилатом и кварцем SiO₂ наблюдается сильное адсорбционное взаимодействие. По данным некоторых исследователей [21], глубина, на которую простирается указанное взаимодействие, может достигать 100 мкм. Наличие такого адсорбционного взаимодействия должно приводить к увеличению механической прочности структур полимер – кремний, что и наблюдалось нами при проведении эксперимента.

Наличие высокой пластичности (навалов) в образце 4 может быть объяснено в рамках подхода примененного авторами [22] при описании деформации пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников. Согласно [23] упрочнение стеклообразных материалов под давлением обусловлено ориентацией «жестких» кристаллических областей. В то же время в ответственных за пластичность аморфных областях ориентация не сказывается и имеет место даже некоторое «разрыхление» структуры, что приводит к увеличению ползучести, которое проявляется в нашем эксперименте как появление «навалов».

Заключение. Установлено, что при нагрузках примерно 20 г имеет место переход от упругой к пластической деформации исследовавшихся композиций полимер – кремний. С увеличением толщины полимерной пленки микротвердость композиции пленка – подложка снижалась. Это обусловлено тем, что на прочностные свойства пленок оказывает существенное влияние наличие сильной адгезионной связи между кремнием и сополимером. Прочностные характеристики существенно зависели от состава и толщины полимерной пленки. Для пленок толщиной 80 мкм зависимости микротвердости от нагрузки схожи с аналогичными зависимостями, характерными для пленок твердых материалов, – с увеличением нагрузки на индентор микротвердость снижается и выходит на постоянное значение. Для тонких пленок (толщиной менее 15 мкм) наблюдался эффект ориентационного упрочнения (увеличение микротвердости при возрастании нагрузки).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – СПб.: Лань, 2003. – 367 с.
2. Романова, М.П. Проектирование и технология микросхем / М.П. Романова. – Ульяновск: УлГТУ, 2005. – 83 с.
3. Салихов, Р.Б. О механизмах проводимости в гетероструктурах кремний – полимер – металл / Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, Р.Г. Рахмеев // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, № 10. – С. 1182 – 1186.
4. Александрова, Е.Л. Структурные закономерности фотоэффекта в полиамидных структурах, содержащих гетероциклические фрагменты / Е.Л. Александрова // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, № 11. – С. 1388 – 1396.
5. Формирование диэлектрических микроволноводов в системе полимер/SiO₂/Si с использованием ионного облучения / А.В. Леонтьев [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 3. – С. 79 – 84.
6. Тригуб, В.И. Изменение молекулярной структуры резиста на основе метилметакрилата и метакриловой кислоты при модификации ультразвуком / В.И. Тригуб, А.В. Плотнов // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, № 11. – С. 8 – 10.
7. Диэлектрическая релаксация в полимерах и сополимерах метакрилатов и метакриламидов с хромофорными группами в боковых цепях / Н.В. Афанасьева [и др.] // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 5. – С. 936 – 942.
8. Мужиченко, О. Термомеханические напряжения в сборочных микроузлах / О. Мужиченко, Н. Плис // Электроника: Наука. Технология. Бизнес. – 2000. – № 6. – С. 63 – 64.
9. Калоша, В.К. Математическая обработка результатов эксперимента / В.К. Калоша, С.И. Лобко, Т.С. Чикова. – Минск: Выш. шк., 1982. – 103 с.

10. Зависимость микротвердости эпитаксиальных слоев четверных твердых растворов соединений $A^{III}B^V$ от их состава / М.В. Меженный [и др.] // Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 8. – С. 1601 – 1604.
11. Шугуров, А.Р. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования / А.Р. Шугуров, А.В. Панин, К.В. Осколков // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 6. – С. 1007 – 1012.
12. Наноиндентирование и деформационные характеристики наноструктурных боридонитридных пленок / Р.А. Андриевский [и др.] // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, № 9. – С. 1624 – 1627.
13. Панин, А.В. Исследование механических свойств тонких пленок Ag на кремниевой подложке методом наноиндентирования / А.В. Панин, А.Р. Шугуров, К.В. Оскомов // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 11. – С. 1973 – 1977.
14. Сойфер, Я.М. Исследование локальных механических свойств монокристаллов хлористого калия методом атомно-силовой микроскопии / Я.М. Сойфер, А. Вердян // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 9. – С. 1621 – 1625.
15. Булычев, С.И. Соотношение между восстановленной и невосстановленной твердостью при испытании наномикроиндентированием / С.И. Булычев // Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69, № 7. – С. 42 – 48.
16. Влияние фоновых примесей на формирование дефектов упаковки в пластинах кремния / Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2006. – Т. 35, № 2. – С. 112 – 116.
17. Физическая природа изменения микротвердости по глубине образца / А.Б. Герасимов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 3. – С. 71.
18. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров / В.Е. Гуль, В.Н. Кулешов. – М.: Лабиринт, 1994. – 344 с.
19. Изменение структуры полиметилметакрилата при облучении миллисекундными лазерными импульсами / С.В. Васильев [и др.] // Квантовая электроника. – 1998. – Т. 25, № 11. – С. 1023 – 1027.
20. Топильский, Г.В. О взаимодействии метилметакрилата с силикатами минералов / Г.В. Топильский // Изв. вузов. Сер. Строительство и архитектура. – 1975. – № 12. – С. 78 – 81.
21. Исследование структуры граничных слоев полиметилметакрилата методом нарушенного полного отражения / Г.М. Семенович [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1978. – Т. 20, № 9. – С. 2000 – 2005.
22. Трунов, М.Л. Исследование фотопластического эффекта в стеклообразных полупроводниках методом циклического наноиндентирования / М.Л. Трунов, В.С. Биланич, С.Н. Дуб // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 11. – С. 1978 – 1983.
23. Песчанская, Н.Н. О влиянии магнитного поля на кинетику сжатия полимеров / Н.Н. Песчанская, В.Ю. Сурова, П.Н. Якушев // Физика твердого тела. – 1992. – Т. 34, № 7. – С. 2111 – 2117.

Поступила 14.09.2009