

О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДОВ ИНДЕНТИРОВАНИЯ И СКЛЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА КРЕМНИИ

Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, Ю. Н. Янковский¹,
С. А. Вабищевич², Н. В. Вабищевич²

¹Белорусский государственный университет, prosolovich@bsu.by

²Полоцкий государственный университет, vabser@tut.by

В современной электронике полимерные пленки широко используются в качестве резистов в процессах нано- и субмикронной литографии [1]. Для измерения прочностных характеристик тонких металлических и наноструктурных пленок широко используются методы индентирования и склерометрии, однако возможность их применения для пленок полимеров до настоящего времени не исследовалась. Целью настоящей работы являлось изучение возможности применения указанных методов для исследования пленок диазохинон-новолачного резиста и сополимеров на основе метилметакрилата, нанесенных на пластины монокристаллического Si.

Полимерные пленки наносилась на поверхность пластин (диаметр 100 мм) кремния. Для пленок позитивного фоторезиста ФП9120 использовался метод центрифугирования. Толщина h пленки фоторезиста определялась скоростью вращения и составляла: 1,0 мкм при скорости вращения $\nu = 8300$ об/мин; $\sim 1,8$ мкм – при $\nu = 2900$ об/мин; $\sim 2,5$ мкм – при $\nu = 1200$ об/мин. Пленки толщиной $h = 5,0$ мкм формировались в две стадии с $\nu = 1800$ об/мин на обеих стадиях. Статистические сополимеры метакриламид/метилметакрилат синтезировались методом радикальной полимеризации из соответствующих мономеров. Пленки (толщиной 15–80 мкм) наносились на пластины кремния в виде концентрированного раствора, после чего проводилось удаление растворителя в изотермических условиях (при 25°C).

Исследование прочностных свойств структур полимер-Si проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3. При склерометрии использовалось царапание ребром четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 1–20 г. Скорость движения индентора варьировалась в диапазоне 40–120 мкм/с. Наносилось не менее 7 канавок при каждой нагрузке, а затем измерялась их ширина. Значения склерометрической микротвердости $H_{\square}^{\text{СКЛ}}$ вычислялись в соответствии с ГОСТ 21318-75

по средней ширине канавок. Для сравнения на этом же приборе ПМТ-3 и этой же пирамидой проводились измерения методом индентирования по восстановленному отпечатку с использованием стандартной методики согласно ГОСТ 9450-76. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики. Величина микротвердости H^m рассчитывалась по средней величине диагонали отпечатка d . Облучение γ -квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре и атмосферном давлении на установке МРХ- γ -25М. Мощность поглощенной дозы составляла $0,36 \pm 0,008$ Гр/с. Интервал поглощенных доз 6–200 кГр.

На рис. 1 и 2 представлены типичные микрофотографии царапин поверхности пленок обоих полимеров. Царапины имеют ровные края и пригодны для измерения.

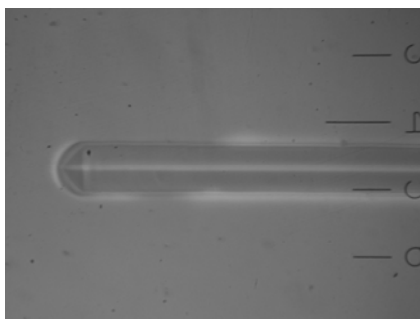


Рисунок 1. – Микрофотографии царапин поверхности пленки сополимера метакриламид/метилметакрилат = 4:6 толщиной 80 мкм при нагрузке 10 г

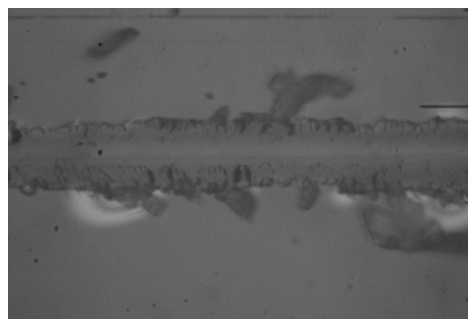


Рисунок 2. – Микрофотографии царапины поверхности пленки фоторезиста толщиной 1,8 мкм при нагрузке 5 г. Индентор проникает в кремниевую подложку

У края царапин наблюдаются трещины, величина которых возрастает при увеличении нагрузки. При условии, что глубина проникновения индентора меньше толщины пленки полимера, значения $H_{\square}^{\text{скл}}$ для одного и того же образца совпадали или были близки друг к другу. Таким образом, согласно ГОСТ 21318-75 царапание алмазными наконечниками пригодно для измерения $H_{\square}^{\text{скл}}$ пленок полимера. Выбор величины нагрузки определяется толщиной пленки $h_{\text{пл}}$ и в каждом конкретном случае обусловлен тем, что индентор не должен достигать границы раздела полимер-Si. Рекомендуется использовать минимальные нагрузки, дающие царапины с шириной, пригодной для корректных измерений. В нашем случае достаточна нагрузка 1 г для всех исследованных пленок.

Если индентор проникает в кремниевую подложку, у границ царапины возникают локальные отслаивания пленки от подложки (рис. 2), которые приводят к увеличению ширины царапин и, соответственно, к снижению значений $H_{\square}^{\text{скл}}$. Увеличение скорости движения индентора в 2 раза (с 50 до 100 мкм/с) приводило к уменьшению в 1,2 раза ширины царапины и, соответственно, к увеличению измеренной микротвердости в 1,44 раза. Таким образом, увеличение скорости индентора приводит к завышению значений микротвердости по сравнению с истинными значениями.

Указанный эффект может быть обусловлен приподниманием индентора при высокой скорости движения.

Проведенные исследования прочностных свойств структур полимер-кремний методом микроиндентирования показали, что при данном методе измерений микротвердость H^m на 20-40 % меньше микротвердости, полученной методом склерометрии. Причем, для тонких пленок и малых нагрузок H^m зависит от приложенной нагрузки – она возрастает при увеличении нагрузки даже при минимальных значениях $P = 1-2$ г, когда влияние подложки при измерениях методом склерометрии не сказывается. Вероятнее всего, это обусловлено влиянием полей упругих напряжений вблизи поверхности полимерной пленки. Данные упругие напряжения возникают при сушке нанесенных на кремний полимерных пленок. Они растягивают отпечаток, сформировавшийся при индентировании, что приводит к увеличению его диагонали и, соответственно, к заниженным значениям микротвердости при измерении методом индентирования с использованием малых нагрузок. В соответствии с вышесказанным, можно сделать вывод, что метод индентирования имеет ограниченные возможности при исследовании тонких полимерных пленок вследствие влияния полей упругих напряжений вблизи поверхности пленки, которые растягивают отпечаток, что приводит к увеличению его диагонали и, соответственно, к заниженным значениям микротвердости при измерении методом индентирования.

Облучение γ -квантами ^{60}Co всех исследовавшихся полимерных пленок приводило к увеличению как склерометрической микротвердости $H_{\square}^{\text{скл}}$, так и микротвердости H^m , измеренной методом индентирования. При этом возрастала дисперсия микротвердости при малых нагрузках, появлялись растрескивания вокруг отпечатков и склерометрических полос. Это свидетельствует о существенном возрастании неоднородности фоторезистивной пленки и развитии в ней полей упругих напряжений после воздействия радиации.

Увеличение дозы облучения привело к уменьшению зоны разрушения вокруг склерометрических полос, ареолы (предположительно, навалы) пропадают, возникают трещины в пределах отпечатка индентора и склерометрических полос.

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что для измерения микротвердости полимерных пленок толщиной свыше 1,0 мкм метод царапания ребром четырехгранной алмазной пирамиды (метод склерометрии) при использовании нагрузки $P = 1-2$ г дает более точные значения микротвердости. В то же время метод индентирования не пригоден для измерений тонких ($h_{\text{пл}} = 1,0 - 2,5$ мкм) пленок полимера. Увеличение нагрузки до 20 г и более приводит к нивелированию указанных различий – значения микротвердости, полученные обоими методами, совпадают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булгакова, С.А. Химически усиленные резисты для литографии высокого разрешения / С.А.Булгакова и [др.] // Микроэлектроника. – 2013. –Т.42, № 3 – С.206-217.