

УДК 546.28:621.315.592

**МИКРОТВЕРДОСТЬ ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ОБЛУЧЕННЫХ γ -КВАНТАМИ***канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ**(Полоцкий государственный университет);**канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ, канд. хим. наук, доц. С.Д. БРИНКЕВИЧ,**канд. физ.-мат. наук, доц. В.С. ПРОСОЛОВИЧ**(Белорусский государственный университет, Минск)*

Методами индентирования и склерометрии исследована микротвердость γ -облученных пленок сополимеров метилметакрилата и метакриламида на монокристаллическом кремнии. Показано, что γ -облучение приводит к увеличению микротвердости и частичному растрескиванию пленок сополимеров. Наибольший эффект проявлялся для пленок сополимера с преобладанием метакриламида. Установлено, что вследствие наличия растягивающих напряжений в приповерхностном слое сополимера метод индентирования дает заниженные значения микротвердости. Вокруг царапин и отпечатков наблюдается интерференционная картина, обусловленная, вероятнее всего, модификацией (изменением показателя преломления) приповерхностного слоя полимера и/или навалами вследствие вытеснения материала из-под индентора.

Ключевые слова: полимерные пленки, метилметакрилат, метакриламид, микротвердость, облучение.

Введение. В современной электронике полимерные пленки используются в качестве защитных слоев тонкопленочных структур. Такое применение их обусловлено, прежде всего, термостойкостью и электрической прочностью, химической стойкостью к растворам кислот и щелочей, высокой адгезией пленок к полупроводникам при высокой эластичности и устойчивости к пластическим деформациям [1–3]. Полимерные пленки особенно привлекательны из-за относительно дешевой технологии их получения. Кроме того, микроволноводные структуры типа полимер/SiO₂/Si широко используются в технологии интегральной оптоэлектроники для обеспечения функционирования различных устройств. В качестве волноводного слоя в этих структурах перспективно применение сополимеров на основе метилметакрилата (ММА) [4, 5]. В последние годы на базе сополимеров метилметакрилата разрабатываются новые виды резистов для нанолитографии, чувствительных к рентгеновскому и γ -излучению и обеспечивающих повышенную разрешающую способность [6–10].

Одной из основных причин деградации параметров структур полимер-кремний являются механические воздействия, приводящие к формированию дефектов и полей упругих напряжений в полимерных пленках. Определение микротвердости полимерных пленок на кремниевых подложках является весьма актуальным, поскольку непосредственно характеризует такие важные свойства, как адгезия к подложке и стойкость к истиранию при кратковременном контактом взаимодействии тел при литографии. Методы склерометрии и индентирования позволяют изучать процессы развития деформации в малых объемах, что весьма важно при малой толщине полимерной пленки. К тому же они являются основными способами моделирования процессов при кратковременном контактом взаимодействии тел, например при абразивной обработке [11, 12]. Нет причин ожидать, что поведение материала при столь экстремальных условиях будет похоже на поведение при испытаниях квазистатическим одноосным сжатием или растяжением. Следовательно, создание экспериментальных ситуаций, в которых бы, с одной стороны, материал ставился в подобные условия, а с другой – имелась бы возможность изучать его реакцию, – весьма актуальная научная и практическая задача.

В настоящей работе исследовалась микротвердость пленок сополимеров метакриламида (ММА) и метилметакрилата (ММА), нанесенных на поверхность монокристаллического кремния.

Методика эксперимента. Статистические сополимеры метакриламид/метилметакрилат с различным соотношением ММА/ММА (6:4, 1:1 и 4:6) 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°C).

Исследование прочностных свойств структур полимер-кремний проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 методами индентирования и склерометрии. Метод склерометрии предполагает нанесение царапин ребром четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием в оправе типа НППМ и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$ [13]. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 1–20 г. Скорость движения индентора изменялась в диапазоне 40–120 мкм/с. Наносилось не менее

7 канавок при каждой нагрузке и скорости движения индентора, а затем измерялась их ширина. Значения склерометрической микротвердости $H_{\square}^{\text{скл}}$ вычислялись по средней ширине канавок согласно формуле [14]

$$H_{\square}^{\text{скл}} = \frac{3,708P}{b^2},$$

где b – средняя ширина канавки.

Для сравнения на этом же приборе ПМТ-3, используя ту же пирамиду, проводились измерения микротвердости методом микроиндентирования по восстановленному отпечатку с использованием стандартной методики [15]. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений согласно методике, изложенной в [16]. Величина микротвердости H^u рассчитывалась по средней величине диагонали отпечатка d согласно формуле [15]

$$H^u = \frac{1,854P}{d^2}.$$

При микро- и наноиндентировании наблюдается изменение формы отпечатка за счет упругого последействия при разгрузке. В достаточно пластичных материалах вершины отпечатка своего положения не меняют, т.е. расстояние между вершинами при возврате сохраняется [17]. Поэтому измерялись обе диагонали отпечатка, а микротвердость рассчитывалась по их среднему значению. В настоящей работе измерялась «восстановленная» микротвердость [18].

Облучение γ -квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре и атмосферном давлении на установке МРХ- γ -25М. Мощность поглощенной дозы составляла $0,360 \pm 0,008$ Гр/с. Интервал поглощенных доз 6–50 кГр.

Известно, что подложка оказывает существенное влияние на величину микротвердости твердотельных композиций пленка-подложка [19–21]. Это влияние наиболее сильно проявляется в случае «твердой» пленки на «мягкой» подложке, когда не только упругая, но и пластическая деформация подложки возникает уже на начальной стадии индентирования. В этом случае влияние подложки «ощущается» уже при глубине проникновения индентора ~ 6 –10% от толщины пленки [20, 21]. 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 [19]. 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.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Типичная микрофотография царапины при склерометрии поверхности полимерной пленки показана на рисунке 1. Царапины имеют ровные края и пригодны для измерения ширины. Трещин у края и внутри царапин не наблюдается (рис. 1, а). Вокруг царапины наблюдается интерференционная картина, обусловленная, вероятнее всего, модификацией (изменением показателя преломления) приповерхностного слоя полимера при царапании и/или навалами вследствие вытеснения материала из-под индентора. В середине царапины видна область модификации полимера давлением, которая при увеличении скорости царапания сужается.

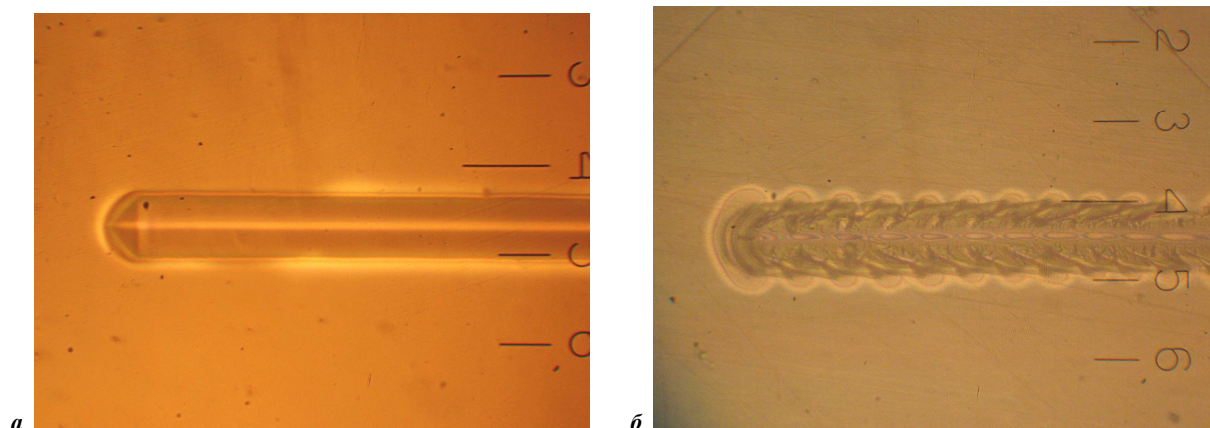


Рисунок 1. – Микрофотографии царапин поверхности пленки: а – сополимера ММА/ММА в соотношении 6:4 толщиной 80 мкм; б – пленки ММА/ММА = 1:1 толщиной 12 мкм. Нагрузка 10 г. Поглощенная доза 11,4 кГр (увеличение 100х)

При уменьшении толщины полимерной пленки и увеличении нагрузки на индентор, когда он приближается к границе раздела полимер-кремний, на краях и внутри царапин появляется волнистая структура, обусловленная торможением индентора кремниевой подложкой (рис. 1, б). Индентор движется рывками, что и обуславливает волнообразный характер царапины. Следует отметить, что даже в этом случае царапина пригодна для измерения микротвердости.

При индентировании наблюдались бочковидные отпечатки (рис. 2), свидетельствующие о наличие растягивающих напряжений в полимерной пленке. При больших нагрузках ($P = 50$ г) вокруг отпечатков наблюдалась ярко выраженная интерференционная картина (рис. 2, б), интенсивность которой снижалась при уменьшении нагрузки. Количество интерференционных колец колеблется от 3 до 20 и зависит от толщины и состава пленки. В центре отпечатка наблюдается темное пятно, обусловленное вероятно модификацией полимера под индентором. Более подробно взаимодействие полимерной пленки с индентором рассмотрено в работе [22].

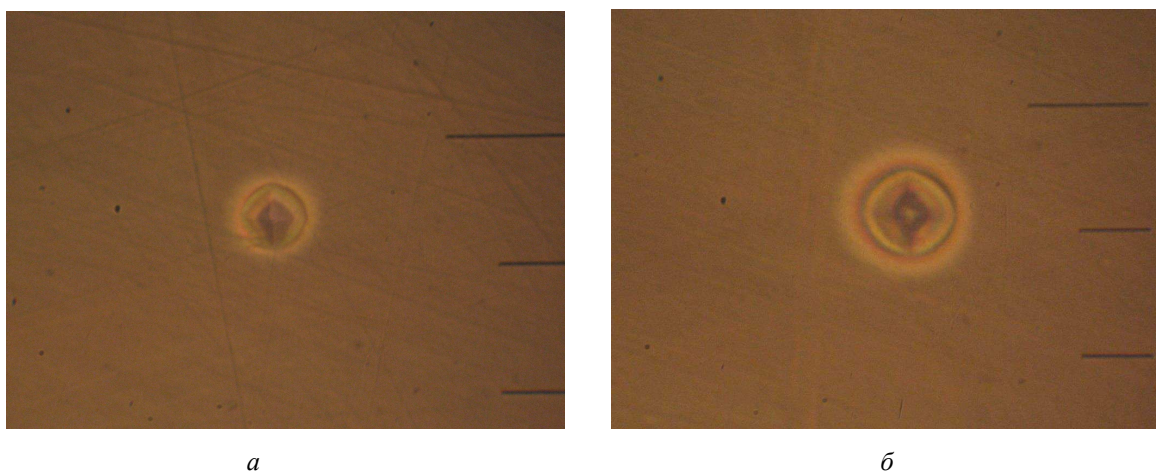


Рисунок 2. – Микрофотографии отпечатков индентора на поверхности пленки сополимера ММА/ММА = 1:1 толщиной 80 мкм. Нагрузка, г: а – 10; б – 50. Поглощенная доза 11,4 кГр (увеличение 100х)

Облучение приводит к уменьшению размеров «ореолов» (светлых сферических областей, внутри которых наблюдались интерференционные полосы) вокруг отпечатков. Диаметр ореолов после облучения снижался в 5–10 раз и обычно не превышал размеры отпечатка. В отличие от исходных (необлученных) пленок после облучения перекрытия «ореолов» от соседних отпечатков не наблюдается даже при максимальной нагрузке 50 г. Это свидетельствует о снятии упругих приповерхностных напряжений в полимерной пленке при γ -облучении.

Измеренные значения восстановленной микротвердости исследованных полимерных пленок варьировались в широких пределах (от 0,3 до 2,3 ГПа) и существенно зависели от нагрузки, состава и толщины пленки.

Следует отметить, что поведение склерометрической микротвердости существенно отличается от микротвердости, полученной методом индентирования (табл.). Так, склерометрическая микротвердость снижается при увеличении нагрузки, в то время как при индентировании $H_{\text{инд}}$, наоборот, возрастает. Указанные различия в поведении $H_{\text{скл}}$ и $H_{\text{инд}}$ в полимерных пленках на кремнии обсуждены нами в работе [23], где показано, что метод микроиндентирования при малых нагрузках дает заниженные значения микротвердости вследствие влияния растягивающих полей упругих напряжений вблизи поверхности полимерной пленки на кремнии, которые возникают при сушке пленки.

Когда индентор приближается к границе раздела полимер-кремний (малая толщина полимера и большие нагрузки), обе микротвердости $H_{\text{скл}}$ и $H_{\text{инд}}$ возрастают, что обусловлено влиянием более твердой кремниевой подложки. Как отмечалось ранее [19], такое поведение микротвердости характерно для «мягкой» пленки на «твердой» подложке.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о высокой неоднородности исследованных пленок. Наблюдался существенный разброс значений прочностных характеристик полимерных пленок, который обусловлен неоднородностью (вероятнее всего, неомогенностью, хотя нельзя исключить и формирование мезофаз) материала [3]. С другой стороны, после облучения наблюдалось некото-

рое уменьшение полуширины случайного распределения величин микротвердости, что, вероятнее всего, обусловлено релаксацией полей упругих напряжений вблизи поверхности полимера. Указанные упругие поля существенно искажают форму отпечатка индентора вследствие упругого последействия после снятия нагрузки, что приводит к дополнительному разбросу измеряемых значений диагоналей отпечатков и, следовательно, рассчитанных значений микротвердости.

Таблица. – Микротвердость сополимеров ММА/ММА, облученных γ -квантами дозой 11,4 кГр

Состав пленки сополимера, ММА/ММА	Толщина пленки, мкм	Масса, г	Диагональ, мкм	$H_{\text{инд}}$, ГПа	Ширина царапины, мкм	$H_{\text{скл}}$, ГПа
6:4	80	50	33,67	0,80		
		20	25,55	0,56		
		10	19,67	0,47	22,8	0,70
		5	16,5	0,33	16,0	0,71
		2			6,7	1,62
		1			3,6	2,8
4:6	80	50	25,1	0,91		
		20	17,6	0,97		
		10			15,5	1,52
		5			10,38	1,67
		2			9,1	1,88
1:1	80	50	20,52	1,16		
		20	17,06	0,75		
		10	15,6	0,63	24,6	0,66
		5	12,84	0,55	16,2	0,69
		2	9,78	0,38	9,4	0,82
		1	7,28	0,34	5,5	1,20

Зависимости восстановленной микротвердости (H) γ -облученных пленок от нагрузки на индентор (P) представлены на рисунках 3 и 4. Облучение приводило к увеличению микротвердости во всех исследованных пленках. Наибольший эффект проявлялся для пленок сополимера ММА/ММА = 4:6 (кривые 3 и 4 на рис. 3). Эффект упрочнения наблюдался также и границы раздела полимер-кремний (рис. 4).

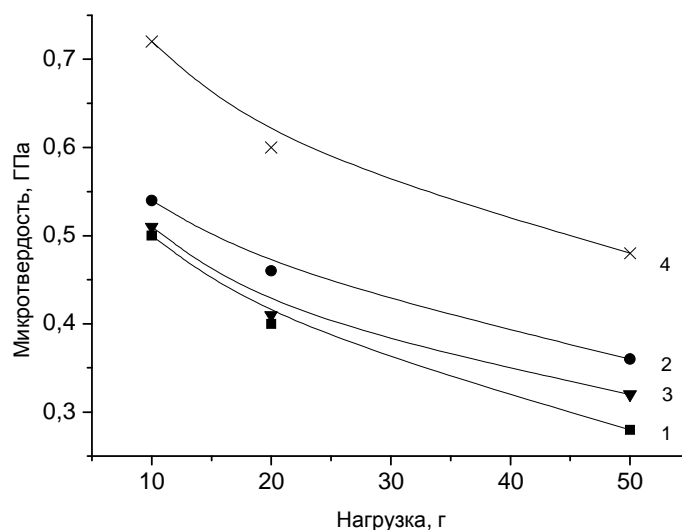


Рисунок 3. – Зависимости восстановленной микротвердости от нагрузки для пленок сополимера ММА/ММА = 6:4 (1,2) и ММА/ММА = 4:6 (3,4) толщиной 80 мкм. Доза облучения, кГр: 0 – 1,3; 44 – 2,4

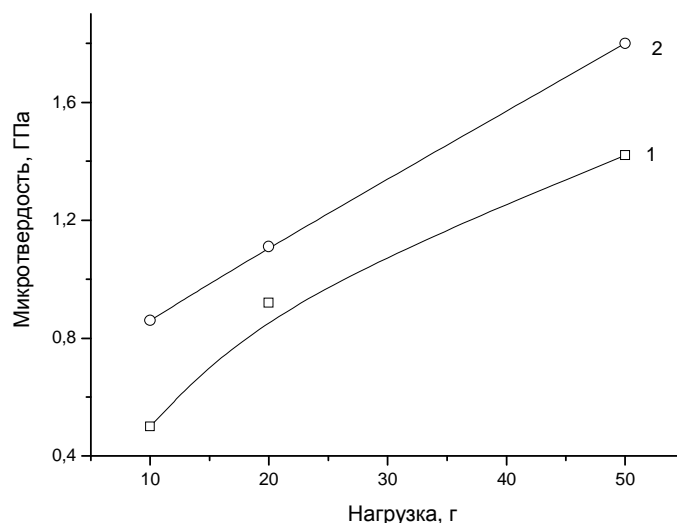


Рисунок 4. – Зависимости восстановленной микротвердости от нагрузки для пленки сополимера MMA/MAA = 6:4 толщиной 10 мкм. Доза облучения, кГр: 0 – 1; 44 – 2

Отметим, что облучение некоторых образцов сополимеров с преобладанием метакриламида (MMA/MAA = 4:6 толщиной ~ 15 мкм) приводило к растрескиванию полимерной пленки (рис. 5).

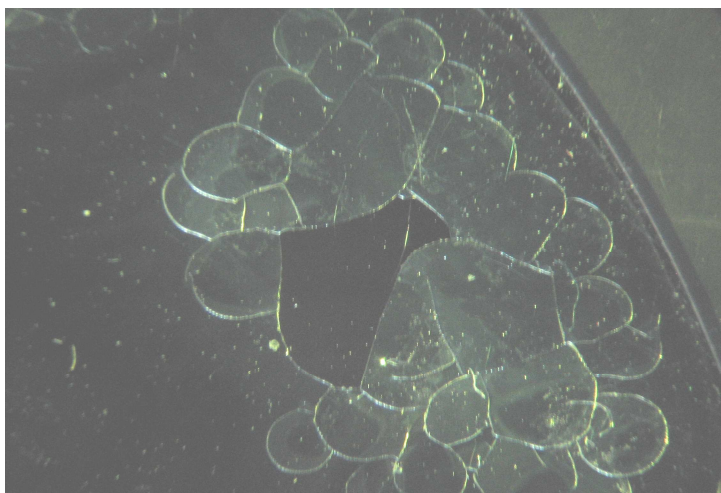


Рисунок 5. – Микрофотографии поверхности пленки сополимера пленки MMA/MAA = 4:6 толщиной 15 мкм, облученной γ -квантами дозой 11,4 кГр (увеличение 10х)

Сополимеры MAA/MMA 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. Занятая кристаллитами доля объема 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 [24] при облучении полиметилметакрилата миллисекундными лазерными импульсами. При приложении внешней нагрузки (индентировании) ориентация молекул полимера приводит к известному эффекту ориентационного упрочнения полимеров [3].

Существенное влияние на результаты экспериментов кремниевой подложки, которое проявлялось в увеличении микротвердости при приближении к границе раздела полимер-кремний, 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 от 3 до 5 нм, который при наличии кислорода формируется в течение нескольких минут.

С другой стороны, между полиметилметакрилатом и кварцем SiO_2 наблюдается сильное адгезионное взаимодействие [25]. Глубина, на которую оно простирается может достигать 100 мкм. Наличие такого взаимодействия должно приводить к увеличению механической прочности структур полимер-кремний, что и наблюдалось нами экспериментально.

Во время облучения одновременно протекают несколько реакций, причем тип и скорости преобладающих реакций зависят от химической природы полимера [26, 27]. Для большинства полимеров облучение приводит к увеличению твердости. Они становятся хрупкими, теряют прочность к растяжению, удару, срезу. При этом может снижаться адгезия с подложкой, что и наблюдалось нами в эксперименте (см. рис. 4). Полиметакриламид и, в меньшей степени, полиметилметакрилат имеют низкую радиационную стойкость, поэтому радиационные эффекты наблюдались нами при относительно низких поглощенных дозах. В амидах радиационные изменения начинаются уже при дозах γ -облучения порядка 10 кГр [26], что и проявлялось как растрескивание сополимеров с преобладанием метакриламида.

Закключение. Таким образом, показано, что γ -облучение приводит к увеличению микротвердости и частичному растрескиванию пленок сополимеров. Наибольший эффект проявлялся для пленок сополимера с преобладанием метакриламида. Установлено, что вследствие наличия растягивающих напряжений в приповерхностном слое полимера метод индентирования дает заниженные значения микротвердости. Вокруг царапин и отпечатков наблюдается интерференционная картина обусловленная, вероятнее всего, модификацией (изменением показателя преломления) приповерхностного слоя полимера и/или навалами вследствие вытеснения материала из-под индентора.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (договор № Ф16-151 от 20.05.2016 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пасынков, В. В. Материалы электронной техники / В. В. Пасынков, В. С. Сорокин. – СПб. : Лань, 2003. – 367 с.
2. Щука, А. А. Нанoeлектроника / А. А. Щука. – М. : Физматкнига, 2007. – 464 с.
3. Гуль, В. Е. Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулешов. – М. : Лабиринт, 1994. – 344 с.
4. Формирование диэлектрических микроволноводов в системе полимер/ SiO_2/Si с использованием ионного облучения / А. В. Леонтьев [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 3. – С. 79–84.
5. Диэлектрическая релаксация в полимерах и сополимерах метакрилатов и метакриламидов с хромофорными группами в боковых цепях / Н. В. Афанасьева [и др.] // Физика твердого тела. – 2003. – № 5, Т. 45. – С. 936–942.
6. Химически усиленные резисты для литографии высокого разрешения / С. А. Булгакова [и др.] // Микроэлектроника. – 2013. – Т. 42, № 3. – С. 206–217.
7. Комплексные исследования эффектов зарядки полимерного резиста (ПММА) при электронной литографии / Э. И. Рау [и др.] // Микроэлектроника. – 2013. – № 2, Т. 42. – С. 116–126.
8. Исследование влияния синхротронного излучения на термофизические параметры рентгенорезиста ПММА / А. Н. Генцелев [и др.] // Поверхность. – 2012. – № 1. – С. 14–20.
9. Формирование и исследование толстых резистивных слоев ПММА для LIGA-технологии / О. Н. Бобровникова [и др.] // Поверхность. – 2005. – № 9. – С. 38–43.
10. Тригуб, В. И. Модификация тонких пленок полиметилметакрилата и метилметакрилата-метилакриловой кислоты под воздействием ультразвука и электронов / В. И. Тригуб, А. В. Плотнов, С. В. Смирнов // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 4. – С. 92–94.
11. Головин, Ю. И. Новые принципы, техника и результаты исследования динамических характеристик твердых тел в микрообъемах / Ю. И. Головин // Журнал технической физики. – 2000. – № 5, Т. 70. – С. 82–91.
12. Литвинов, М. Ю. Методология определения механических свойств полупроводниковых материалов с помощью метода непрерывного вдавливания индентора / М. Ю. Литвинов, Ю. М. Литвинов // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2004. – № 4 – С. 11–16.
13. Наконечники и бойки алмазные к приборам для измерения твердых металлов и сплавов. Технические условия : ГОСТ 9377-81. – М. : Изд-во стандартов, 1981.
14. Измерение микротвердости царапанием алмазными наконечниками : ГОСТ 21318-75. – Введ. 01.07.76 г. – М. : Изд-во стандартов, 1976. – 30 с.
15. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников : ГОСТ 9450-76. – Введ. 01.01.77 г. – М. : Изд-во стандартов, 1993. – 35 с.
16. Бринкевич, Д. И. Микромеханические свойства эпитаксиальных слоев GaP, легированных редкоземельным элементом диспрозием / Д. И. Бринкевич, Н. В. Вабищевич, В. С. Просолович // Неорганические материалы. – 2012. – № 8, Т. 48. – С. 878–883.
17. Сойфер, Я. М. Исследование локальных механических свойств монокристаллов хлористого калия методом атомно-силовой микроскопии / Я. М. Сойфер, А. Вердян // Физика твердого тела. – 2003. – № 9, Т. 45. – С. 1621–1625.
18. Бульчев, С. И. Соотношение между восстановленной и невосстановленной твердостью при испытании наномикроиндентированием / С. И. Бульчев // Журнал технической физики. – 1999. – № 7, Т. 69. – С. 42–48.

19. Шугуров, А. Р. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования / А. Р. Шугуров, А. В. Панин, К. В. Осколков // Физика твердого тела. – 2008. – № 6, Т. 50. – С. 1007–1012.
20. Наноиндентирование и деформационные характеристики наноструктурных боридонитридных пленок / Р. А. Андриевский [и др.] // Физика твердого тела. – 2000. – № 9, Т. 42. – С. 1624–1627.
21. 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. – № 11, Т. 47. – С. 1973–1977.
22. Взаимодействие индентора с пленками сополимеров на основе метилметакрилата / С. А. Вабишевич [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундаментальные науки. – 2016. – № 4. – С. 90–97.
23. Склерометрический метод измерения микротвердости пленок фоторезиста на кремнии / Д. И. Бринкевич [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2016. – № 1, Т. 7. – С. 77–84.
24. Изменение структуры полиметилметакрилата при облучении миллисекундными лазерными импульсами / С. В. Васильев [и др.] // Квантовая электроника. – 1998. – № 11, Т. 25. – С. 1023–1027.
25. Исследование структуры граничных слоев полиметилметакрилата методом нарушенного полного отражения / Г. М. Семенович [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1978. – № 9, Т. 20. – С. 2000–2005.
26. Влияние облучения на материалы и элементы электронных схем / В. Н. Быков. – М. : Атомиздат, 1967. – С. 467.
27. Экспериментальные методы химии высоких энергий / под общ. ред. М. Я. Мельникова. – М. : МГУ, 2009. – С. 169–178.

Поступила 05.09.2016

MICROHARDNESS OF γ -IRRADIATED FILMS OF COPOLYMERS BASED ON METHYL METHACRYLATE

S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH, D. BRINKEVICH,
S. BRINKEVICH, V. PROSOLOVICH

γ -irradiated films of copolymers of methyl methacrylate and methacrylamide on the single-crystal silicon was studied by the sclerometry and indentation methods. It was shown that γ -irradiation leads to an increase in the microhardness and partial cracking of copolymers films. The greatest effect was observed for the copolymer films with a predominance of methacrylamide. It was established that the copolymer indentation method gives lower values of microhardness due to the tensile stresses in the surface layer. Interference pattern was observed around scratches and fingerprints. It is caused, most likely, a modification (change of the refractive index) of the surface layer of the polymer and/or the material displacement under the indenter.

Keywords: polymer films, methyl methacrylate, methacrylamide, microhardness, irradiation.