

05.1

## **Вязкоупругое гофрирование системы металлическая пленка—полимерный подслой под действием сжимающих напряжений**

© А.Р. Шугуров, А.И. Козельская, А.В. Панин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск  
E-mail: shugurov@ispms.tsc.ru

Поступило в Редакцию 22 апреля 2011 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследованы закономерности гофрирования тонких пленок Al на подложке Si с подслоем полистирола при термическом воздействии. Измерение амплитуды и длины волны складок позволило выявить стадийность процесса гофрирования при различных температурах. Показано, что эволюция складок гофра в процессе отжига регулируется периодическим распределением нормальных и касательных напряжений вдоль границы раздела пленка—подслой.

В последние годы тонкопленочные структуры металл—полимер получили широкое применение в производстве микроэлектронных и микроэлектромеханических систем (МЭМС), таких как гибкие дисплеи и элементы солнечных батарей, сенсоры и актюаторы (устройства микроперемещений) и др. [1,2]. Одним из основных факторов, оказывающих влияние на надежность и долговечность МЭМС-устройств, являются сильные внутренние напряжения, обусловленные необходимостью совместности деформаций материалов, обладающих различными физико-механическими свойствами. В структурах металл—полимер податливость последнего может приводить к релаксации напряжений и формированию деформационного рельефа на их поверхности при различных внешних воздействиях. Во многих случаях это вызывает ухудшение рабочих характеристик устройств вплоть до их полного выхода из строя.

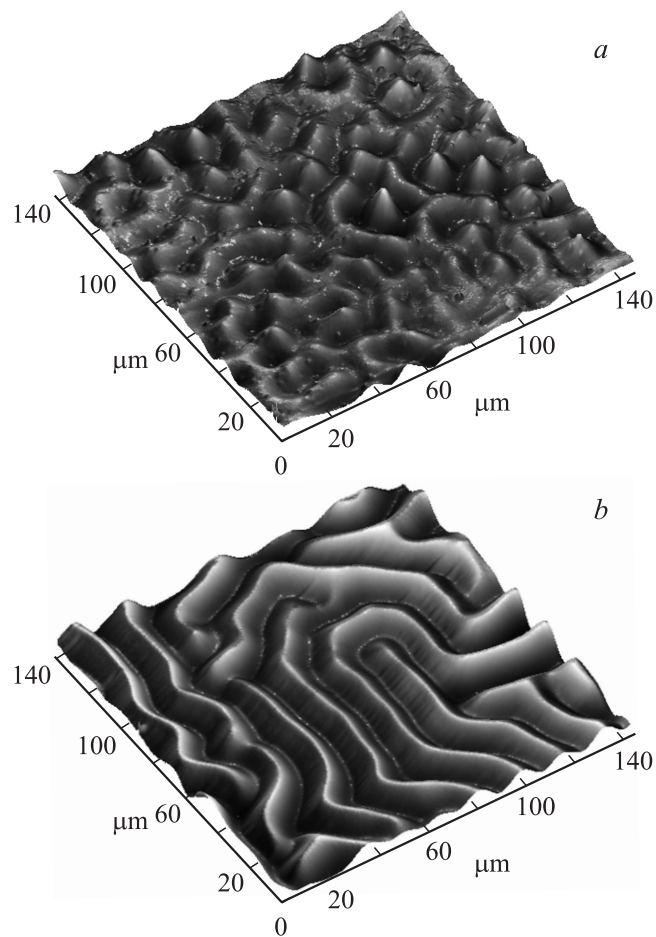
В данной работе на примере композиции, состоящей из пленки Al, подслоя полистирола и подложки Si, изучены процессы деформации структур металл—полимер при термическом воздействии. Al не под-

вержен термическому окислению, что позволяет проводить отжиг в атмосферных условиях. Полистирол имеет достаточно низкие температуры стеклования ( $105^{\circ}\text{C}$ ) и текучести ( $160^{\circ}\text{C}$ ), что обеспечивает значительное изменение его вязкоупругих свойств в узком диапазоне температур.

Для получения полимерного подслоя порошок полистирола (PS) растворяли в толуоле, затем полученный раствор наносили на подложку Si методом центрифугирования. Толщина слоя полистирола составляла  $H = 3\ \mu\text{m}$ . После этого методом магнетронного распыления на неподогретые подложки осаждали пленки Al толщиной  $h = 0.1\ \mu\text{m}$ . Термический отжиг композиций Al/PS/Si проводили при температурах  $100$ ,  $110$  и  $150^{\circ}\text{C}$ . Время отжига  $t$  варьировали от нескольких секунд до  $40\ \text{h}$ . Морфологию поверхности пленок исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ).

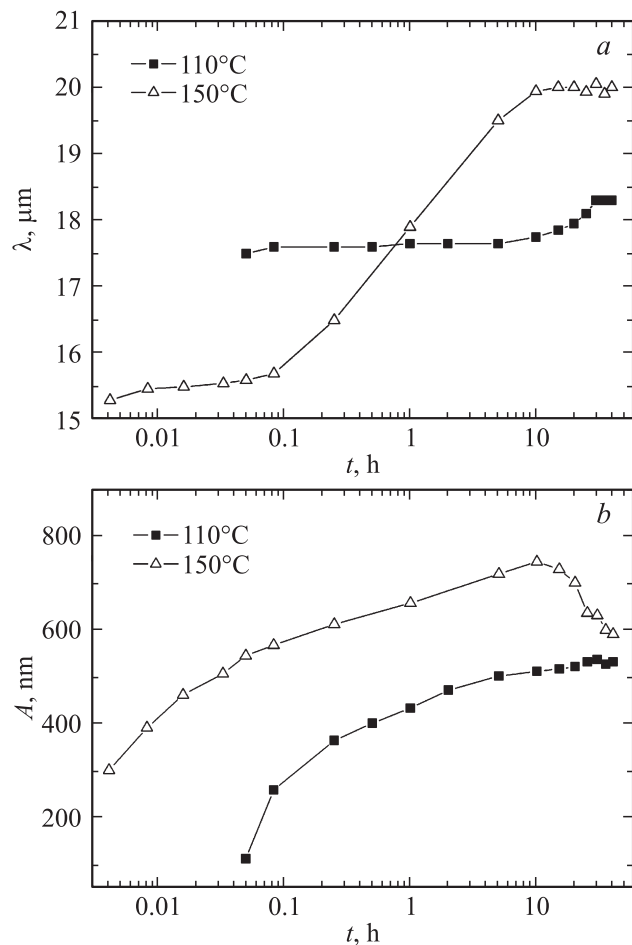
Проведенными исследованиями показано, что при нагреве системы Al/PS/Si из-за различия коэффициентов термического расширения материалов пленки, подслоя и подложки возникает несоответствие их деформаций. Поскольку общая толщина пленки Al и подслоя полистирола мала по сравнению с толщиной подложки Si и они жестко связаны между собой, то в пленке и подслое развиваются биаксиальные сжимающие напряжения. Однако, как показали исследования, при температуре  $100^{\circ}\text{C}$ , эти напряжения недостаточны для изменения морфологии поверхности пленок Al. В случае, когда температура отжига превышает температуру стеклования полистирола, релаксация сжимающих напряжений обуславливает формирование на поверхности пленок Al деформационного рельефа в виде гофра, параметры которого зависят от температуры и длительности отжига.

При температуре  $110^{\circ}\text{C}$  деформация композиции Al/PS начинается через  $1.5\ \text{min}$  отжига с образованием отдельных холмиков на поверхности пленки. После отжига в течение  $3\ \text{min}$  на поверхности пленки Al формируется хаотичная лабиринтная система периодических складок высотой  $\sim 100\ \text{nm}$  (рис. 1, *a*). Среднее расстояние между соседними складками (длина волны) составляет  $17.5\ \mu\text{m}$ . Исследование зависимости длины волны  $\lambda$  и высоты складок  $A$  от времени отжига позволяет выделить три стадии эволюции гофра (рис. 2). На первой стадии (до  $10\ \text{h}$  отжига)  $\lambda$  практически не изменяется, в то время как  $A$  непрерывно возрастает. На второй стадии ( $10\text{--}30\ \text{h}$  отжига) имеет место рост длины волны складок, сопровождающийся слабым увеличением их высоты. Наконец, после отжига в течение  $30\ \text{h}$  система складок



**Рис. 1.** АСМ-изображения деформационного рельефа на поверхности пленок Al после отжига при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 3 min (a) и 40 h (b).

полностью стабилизируется, т.е.  $\lambda$  и  $A$  не изменяются при дальнейшем увеличении длительности отжига. Равновесная длина волны складок составляет  $18.3\ \mu\text{m}$ , а высота —  $\sim 530\ \text{nm}$ . Следует также отметить, что в процессе эволюции гофра наблюдается его локальное упорядочение. Оно выражается в трансформации лабиринтной системы складок в



**Рис. 2.** Зависимость длины волны (*a*) и высоты (*b*) складок гофра на поверхности пленок Al от длительности отжига при температурах 110 и 150°C.

зигзагообразную, которая характеризуется наличием прямолинейных сегментов складок, параллельных друг другу (рис. 1, *b*).

С повышением температуры до 150°C гофрирование пленок Al начинается уже через 15 s отжига. При этом длина волны гофра уменьшается по сравнению с отжигом при 110°C и составляет 15.3  $\mu\text{m}$ .

Высота складок составляет 300 нм. Эволюция деформационного рельефа на поверхности пленок Al при температуре 150°C также характеризуется тремя различными стадиями (рис. 2). На первых двух стадиях зависимости  $\lambda$  и  $A$  от длительности отжига аналогичны эволюции гофра при температуре 110°C. Однако продолжительность этих стадий значительно сокращается: первая стадия длится всего 10 min, вторая — до 10 h отжига. Кроме того, длина волны складок на второй стадии возрастает более интенсивно, чем при температуре 110°C, в результате  $\lambda$  достигает величины 20  $\mu\text{m}$ . На третьей стадии длина волны складок не зависит от длительности отжига, однако стабилизации гофра не происходит. Соседние складки постепенно объединяются в более крупные структуры, приводя к формированию двухуровневой складчатой системы. Полное слияние складок не наблюдается вплоть до окончания эксперимента: исходные складки сохраняются на фоне крупных структур. Деформация подслоя в процессе объединения складок приводит к уменьшению их высоты. Упорядочение складок наблюдается лишь на второй стадии развития гофра, однако возникшие в результате объединения складок крупные структуры вновь образуют хаотичную лабиринтную систему.

Как было показано выше, гофрирование пленок Al наблюдалось только при нагревании выше температуры стеклования полистирола, когда он переходит из упругого в высокоэластическое состояние и становится достаточно податливым для когерентной деформации с пленкой. Высокоэластическое состояние полимера является промежуточным между упругим состоянием и вязкотекучим. Поэтому процесс гофрирования пленок Al в диапазоне от температуры стеклования до температуры текучести полистирола контролируется как его упругой, так и вязкой деформацией. Минимизация упругой энергии приводит к тому, что для начала вязкоупругого гофрирования системы пленка–подслой необходимо, чтобы величина сжимающих термических напряжений в пленке  $\sigma$  по модулю превысила критическое значение [3]:

$$\sigma_c = -\sqrt{\frac{4(1-\nu_s)}{3(1-2\nu_s)(1-\nu_f)} \frac{h}{H} \mu_f \mu_s^R}, \quad (1)$$

где  $\nu_f, \nu_s$  — коэффициенты Пуассона пленки Al и подслоя PS соответственно,  $\mu_f$  — модуль сдвига пленки,  $\mu_s^R$  — модуль эластичности подслоя. Если  $|\sigma| > |\sigma_c|$ , то происходят потеря устойчивости пленки и ее гофрирование.

Деформация системы пленка–подслой начинается в местах неровностей на границе раздела между ними. Локальная кривизна интерфейса приводит к возникновению компоненты напряжений, направленной нормально к границе раздела. Релаксация нормальных напряжений вызывает локальный изгиб пленки, проявляющийся в виде холмиков на поверхности пленки Al. Образование холмика обуславливает растяжение пленки на изогнутом участке и, следовательно, частичную релаксацию сжимающих напряжений. По его периметру возникает градиент напряжений, который способствует дальнейшей деформации прилегающих областей образца посредством образования складки. В процессе формирования складки непрерывно изменяют напряженно-деформированное состояние на пути своего распространения и тем самым влияют на развитие соседних складок. В результате распространение складок носит случайный характер, приводя к формированию хаотичной лабиринтной структуры гофра.

Гофрирование обуславливает возникновение волнистой границы раздела пленка–подслой, вдоль которой в условиях сжатия формируется периодическое распределение напряжений и деформаций. В вершинах складок напряжения, нормальные к границе раздела, являются растягивающими, а в области впадин — сжимающими [4]. Аналогично изменяются и напряжения в плоскости пленки вблизи ее свободной поверхности. На начальном этапе гофрирования релаксация нормальных напряжений способствует увеличению высоты складок. Последнее, однако, обуславливает рост локальной кривизны пленки в областях вершин и впадин гофра и соответствующее увеличение компоненты напряжений в плоскости пленки. Релаксация касательных напряжений, которая начинается при достижении определенной высоты складок, вызывает увеличение длины волны гофра. Снижение уровня нормальных и касательных напряжений приводит к тому, что сжимающие напряжения в пленке Al становятся меньше критического значения (1). В результате происходят прекращение роста складок и стабилизация гофра.

При увеличении температуры до 150°C возрастает величина сжимающих напряжений, приводя к увеличению максимальных значений длины волны и высоты складок, по сравнению с отжигом при 110°C. Кроме того, существенно снижается модуль эластичности полистирола, т. е. возрастает его податливость, что обеспечивает более быстрый рост складок гофра. Прекращение роста складок после 10 h отжига свидетельствует о том, что сжимающие напряжения в пленке становятся

меньше  $\sigma_c$ . Однако стабилизации гофра при этом не происходит. Поскольку температура отжига ( $150^\circ\text{C}$ ) близка к температуре текучести полистирола, то существенное влияние на эволюцию морфологии поверхности оказывают релаксационные процессы в полимерном подслое. Длительное термическое воздействие приводит к дальнейшему уменьшению модуля эластичности полистирола [5] и релаксации напряжений посредством его вязкого течения. Это позволяет эффективно понизить энергию изгиба пленки Al за счет перераспределения полистирола и частичного слияния соседних складок.

Таким образом, в результате проведенных исследований изучены закономерности деформации пленок Al на подложке Si с подслоем полистирола в процессе термического отжига на воздухе. Показано, что при температурах выше температуры стеклования полистирола вязкость полимера обеспечивает периодическое гофрирование пленок Al. Эволюция складок гофра в процессе отжига контролируется периодическим распределением нормальных и касательных растягивающих и сжимающих напряжений, возникающим вдоль волнистой границы раздела.

Исследование зависимости длины волны и высоты складок гофра от времени отжига позволило выявить стадийность эволюции гофра на поверхности пленок Al. Установлено, что при температурах, соответствующих началу перехода в высокоэластическое состояние полистирола, упругость полимерного подслоя вызывает прекращение роста складок и стабилизацию гофра на определенной стадии отжига. В процессе отжига при температурах, близких к температуре текучести полистирола, стабилизации гофра не происходит, в результате чего имеет место объединение складок и формирование на поверхности пленок двухуровневой складчатой структуры.

Работа выполнена при поддержке СО РАН (проект III.20.1.1 и Интеграционный проект № 1).

## Список литературы

- [1] Liu C. // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 3783–3790.
- [2] Lacour S.P., Wagner S., Huang Z., Suo Z. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82 (15). P. 2404–2406.
- [3] Huang R., Im S.H. // *Phys. Rev. E.* 2006. V. 74. P. 026214 (1–12).
- [4] Gong X.-Y., Clarke D.R. // *Oxid. Met.* 1998. V. 50 (5–6). P. 355–376.
- [5] Ferry J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley, 1980. 641 p.