

УДК 541.64+539.27

## АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ<sup>1</sup>

© 2004 г. А. И. Бузин\*, Д. С. Бартоломе\*\*, К. А. Маилян\*\*,  
А. В. Пебалк\*\*, С. Н. Чвалун\*

\*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”  
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 13.01.2004 г.

Принята в печать 03.07.2004 г.

Методом сканирующей силовой микроскопии проведено исследование поверхности тонких пленок, полученных методом газофазной поверхностной полимеризации, поли-*n*-ксилолена, его хлор- и цианпроизводных, в которых функциональная группа присоединена к *n*-фениленовому кольцу, а также пленок поли-*n*-ксилолена с дифторметиленовыми группами в основной цепи. Поверхности полученных образцов имели схожую гранулярную морфологию с поперечным размером гранул 50–500 нм. Топография поверхности количественно охарактеризована путем анализа корреляционной функции по высоте для каждой пары точек поверхности в зависимости от расстояния между точками. Установлена взаимосвязь морфологии поверхности с химическим строением полимерной цепи и толщиной полимерного покрытия.

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки поли-*n*-ксилолена (ППК) и его производных с различными функциональными свойствами (диэлектрическими, барьерными, термическими, адгезионными и другими) традиционно получают методом газофазной полимеризации на поверхности (ГПП) [1, 2]. Эти полимеры характеризуются относительно низкой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  (<3.0) и в будущем могут заменить  $\text{SiO}_2$  в качестве межслойного диэлектрика в полупроводниковых приборах, работающих при частотах более 1 ГГц [3–5]. Такая перспектива практического применения ППК предъявляет к ним дополнительные новые требования по структуре и свойствам и делает необходимым привлечение и новых методов для исследования. В связи с этим весьма важным представляется исследование особенностей морфологии поверхности тонких слоев ППК и его производ-

ных, сформированных на подложках методом ГПП.

Ранее методами электронной и оптической микроскопии нами было исследовано влияние параметров процесса ГПП на морфологию поверхности пленок незамещенного ППК толщиной 20 мкм [6]. В последние годы стал доступен такой метод исследования поверхности, как сканирующая силовая микроскопия (ССМ), который позволяет непосредственно визуализировать поверхностную морфологию полимерных пленок, причем, что особенно важно, даже в начальной стадии их формирования (ультратонкие пленки). В работе [7] методом ССМ исследовали влияние скорости осаждения ППК из газовой фазы на шероховатость получаемого покрытия на кремниевой подложке. Количественную информацию о поверхностях образцов ППК авторы [7] получали, применяя теорию скейлинга [8].

Исследуя фрактальные характеристики поверхности пленок ППК, можно не только оптимизировать параметры ГПП-процесса получения пленок с необходимыми свойствами, но и сделать дополнительные выводы о механизме их роста.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32665 и 03-03-32634).

E-mail: buzin@cc.nifhi.ac.ru (Бузин Александр Игоревич).

**Таблица 1.** Параметры процесса газофазной полимеризации на поверхности и толщины полученных пленок ППК и его производных

Образец	Строение мономерного звена	Толщина $h$ , мкм	Температура сублимации, °C	Температура подложки, °C
ППК		0.025, 0.05, 1, 3, 5.5	95, 135*	15–18
ППК-Cl		0.025, 0.1	80	25–27
ППК-CN		0.025, 0.05	110	25
F-ППК		0.05, 0.1	90	25

\* Для образца толщиной 5500 нм.

Последнее представляет безусловный интерес, поскольку, несмотря на предложенные рядом авторов модели ГПП-процесса [9–11], до сих пор нет однозначного ответа на вопрос, какой из них следует отдать предпочтение.

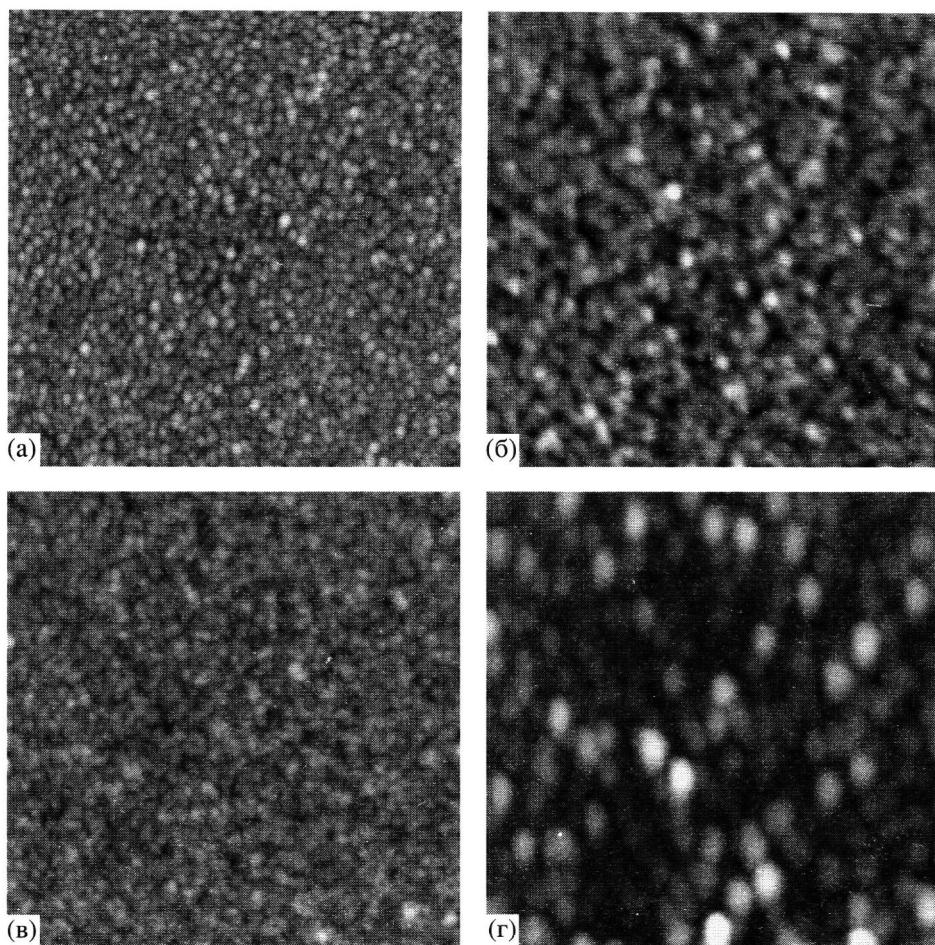
В настоящей работе нами проведен анализ поверхности тонких пленок ППК, его хлор- и циан-производных, в которых группа-заместитель (функциональная группа) присоединена к *пара*-фениленовому кольцу (поли(хлор-*n*-ксилилен) (ППК-Cl) и поли(циан-*n*-ксилилен) (ППК-CN)), а также ППК с дифторметиленовыми группами в основной цепи (F-ППК). Наибольший интерес, на наш взгляд, представляет фторзамещенный ППК: по сравнению с другими ППК он имеет наименьшую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon < 2.28$ ) и является наиболее термостойким материалом (~530°C) [5]. Сделана попытка количественно проанализировать морфологию полученных пленок, охарактеризовав ее при помощи объективных критериев, установить взаимосвязь морфологии с химическим строением полимерной цепи и толщиной полимерного покрытия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка для проведения ГПП включала две высокотемпературные зоны (сублимации и пиролиза) и реактор полимериза-

ции (камера осаждения). Подробное описание экспериментальной установки дано в работе [6]. При осуществлении ГПП [2.2]парациклофан сублимируется при повышенной температуре, его пары, попадая в зону пиролиза, распадаются при температуре выше 600°C с образованием *n*-ксилилена – реакционноспособного мономера. В реакторе полимеризации *n*-ксилилен адсорбируется на подложке и одновременно полимеризуется, что приводит к формированию ППК-покрытия. В качестве подложек применяли полированые кремниевые пластины. В данной работе получали пленки ППК и его трех производных толщиной 0.025–5.5 мкм. Свободные пленки ППК толщиной выше 1 мкм в зависимости от условий их формирования (табл. 1) различались между собой по внешнему виду. Так, пленки, полученные при температуре сублимации [2.2]парациклофана 95°C, были прозрачными, а при более высокой температуре сублимации (135°C) они получались мутными (белесыми).

Поверхностную морфологию исследовали с помощью ССМ на микроскопе “Solver P47” (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме с постоянной амплитудой с использованием 55 мкм сканера. Сканирование осуществляли на воздухе при комнатной температуре. Использовали кремниевые прямоугольные кантileверы (Silicon-MDT, Россия) с резонансной частотой 140–180 кГц. Ско-



**Рис. 1.** Топография поверхности пленок ППК (а), ППК-Сl (б), ППК-СN (в), F-ППК (г), полученная методом ССМ.  $h = 25$  (а–в) и 50 нм (г). Все изображения имеют размер  $3 \times 3$  мкм.

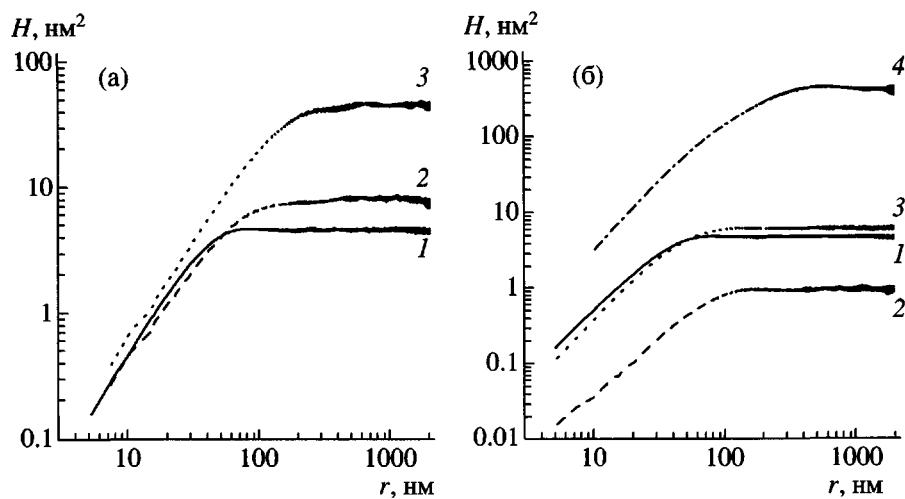
рость сканирования составляла 1–2 Гц в зависимости от размера изображения. Полученные ССМ-изображения выравнивали путем вычитания плоскости первого порядка. Иной математической коррекции поверхности не проводили.

Полученные изображения топографии поверхности анализировали, рассчитывая корреляционную функцию по высоте  $H(r)$  для всех точек поверхности в зависимости от расстояния  $r$  между точками [7]. Ее вычисляли как среднеквадратичную разность высот между каждой парой точек поверхности. Согласно теории скейлинга,  $H(r) = \rho^2 r^{2\alpha}$  при  $r \ll \xi$  и  $H(r) = 2w^2$  при  $r \gg \xi$  [8]. Здесь  $\rho$  – средний локальный наклон поверхности,  $\xi$  – боковая корреляционная длина,  $w$  – среднеквадратичная шероховатость поверхности,  $\alpha$  – показатель изрезанности, описывающий фрактальность поверхности. Показатель изрезанности, согласно модели, предложенной в работе [7], несет информа-

цию о механизме роста пленки ППК на поверхности подложки в процессе ГПП: если рост пленки происходит по механизму объемной диффузии, то  $\alpha = 0.5$ , а в случае реализации механизма поверхностной диффузии  $\alpha \rightarrow 1$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхности всех полученных образцов пленок ППК и его производных имели схожую гранулярную морфологию с поперечным размером гранул 50–500 нм (рис. 1). Следует отметить, что по сравнению с остальными образцами поверхность образца F-ППК была гораздо менее однородной. На сканах большой площади наблюдали гранулы значительного размера ( $\sim 500$  нм), а на сканах с более высоким разрешением было видно, что крупные гранулы в свою очередь состоят из более мелких.



**Рис. 2.** Зависимость значения корреляционной функции по высоте от расстояния между точками изображения. а – ППК,  $h = 25 \text{ нм}$  (1),  $50 \text{ нм}$  (2) и  $1 \mu\text{м}$  (3); б – ППК (1), ППК-Cl (2), ППК-CN (3), F-ППК (4);  $h = 25$  (1–3) и  $50 \text{ нм}$  (4).

Структурные исследования полученных образцов методом рентгеновской дифракции под большими углами показали, что ППК-покрытия представляют собой частично кристаллическую пленку  $\alpha$ -формы. Эти пленки обладают плоскостной текстурой: плоскость (0/0) расположена параллельно плоскости подложки.

На рис. 2 показаны типичные зависимости корреляционной функции по высоте от расстояния между точками для образцов ППК различной толщины (рис. 2а) и производных ППК (рис. 2б).

Результаты количественного анализа шероховатости поверхности представлены в табл. 2. Для сравнения в таблице приведены данные работы [7] для пленок ППК толщиной 55 нм. Наши результаты для образцов ППК примерно такой же толщины хорошо совпадают с ними.

С ростом толщины образцов размер гранул увеличивается для всех пленок, что проявляется в повышении шероховатости поверхности  $w$ , длины боковой корреляции  $\xi$  и локального наклона поверхности  $\rho$ . При этом показатель изрезанности

**Таблица 2.** Результаты анализа шероховатости поверхности образцов ППК и его производных

Образец	Толщина $h$ , нм	Локальный наклон $\rho$	Показатель изрезанности $\alpha$	Длина боковой корреляции $\xi$ , нм	Среднеквадратичная шероховатость $w$ , нм
ППК	25	0.13	0.74	45	1.6
ППК	50	0.15	0.69	71	2.0
ППК [7]	55	0.13–0.21	0.74	55	2.0
ППК	1000	0.13	0.79	151	4.8
ППК	3000	0.1	0.89	150	5.4
ППК	5500	0.32	0.95	600	105
ППК-Cl	25	0.04	0.81	63	0.8
ППК-Cl	100	0.05	0.85	79	1.3
ППК-CN	25	0.10	0.81	54	0.8
ППК-CN	50	0.14	0.70	67	1.9
F-ППК	50	0.22	0.89	152	14.0
F-ППК	100	0.38	0.88	189	26.6

ти поверхности  $\alpha$  изменяется незначительно. Можно предположить, что такое поведение связано со следующими особенностями формирования пленки ППК: вначале на гладкой кремниевой подложке возникает конечное число центров роста полимера, которые, возможно, впоследствии и образуют гранулы. После заполнения одного слоя поверхность перестает быть гладкой и имеет собственную шероховатость. Последующие центры роста появляются уже не на ровной поверхности, в результате шероховатость поверхности возрастает, а гранулы становятся менее различимыми.

Полученные данные позволяют предположить, что рост пленки ППК в ГПП-процессе происходит в несколько стадий. На первом этапе – по механизму объемной диффузии [9]; в дальнейшем покрытие постепенно становится все более шероховатым, но менее изрезанным из-за того, что диффузия мономера внутрь растущей пленки замедляется. На втором этапе важную роль в механизме формирования пленки ППК наряду с объемной диффузией начинает играть поверхностная диффузия [10, 11]. И, как показывает опыт, наступает момент, когда лимитирующей стадией становится именно поверхностная диффузия.

Нами было установлено, что пленки ППК и ППК-СН характеризуются примерно одинаковыми параметрами шероховатости. Пленки ППК-СН имеют меньшую шероховатость поверхности, а шероховатость пленок F-ППК превышает шероховатость других образцов примерно на порядок. В ряду ППК, ППК-СН и ППК-СН длина боковой корреляции различается незначительно, а у образца F-ППК она возрастает в 3 раза. Показатель изрезанности поверхности у F-ППК равен  $\sim 0.9$ , а у остальных образцов лежит в диапазоне 0.7–0.8. Следует отметить, что при анализе изображений ССМ необходимо учитывать искажения, связанные с конечным диаметром иглы микроскопа. В данном случае это может приводить к завышенным значениям  $\alpha$  [12]. Таким образом, если следовать модели, предложенной в работе [7], то начальный механизм формирования пленки F-ППК наиболее близко соответствует механизму поверхностной диффузии. Возможно, это связано с более высокой летучестью фторированного мономера –  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафтор- $n$ -ксилилена: после адсорбции на растущей поверхности полимерной пленки основная часть молекул мономера с боль-

шей вероятностью успевает вступить в реакцию полимеризации именно в поверхностном слое, чем продиффундировать в объем формирующейся пленки. Молекулы мономера, не вступившие в реакцию полимеризации на поверхности, десорбируются с нее, переходя обратно в газовую фазу.

Таким образом, проведенное исследование показало, что качество ППК-покрытий зависит не только от условий синтеза и толщины сформированной пленки, но также и от химического строения реакционноспособного мономера, которое, вероятно, может приводить к преимущественному росту пленки по тому или иному механизму.

А.И. Бузин благодарен Фонду содействия отечественной науке за финансовую поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кардаш И.Е., Пебалк А.В., Праведников А.Н. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИИ, 1984. Т. 19. С. 66.
2. Beach W.F., Lee C., Basset D.R., Austin T.M., Olson R. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1989. V. 17. P. 990.
3. Dabral S., Zhang X., Wu X.M., Yang G.-R., You L., Lang C.I., Hwang K., Cuan G., Chiang C., Bakhrus H., Olson R., Moore J.A., Lu T.-M., McDonald J.F. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1993. V. 11. № 5. P. 1825.
4. Moore J.A., Lang C.-I., Lu T.-M., Yang G.-R. // Microelectronics Technology. ACS Symposium Ser. 1995. V. 614. P. 449.
5. Plano M.A., Kumar D., Cleary J. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1997. V. 476. P. 213.
6. Маилян К.А., Пебалк А.В., Мишина Е.И., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1530.
7. Zhao Y.-P., Fortin J.B., Bonvallet G., Wang G.-C., Lu T.-M. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 15. P. 3229.
8. Meakin P. Fractals, Scaling, and Growth far from Equilibrium. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998.
9. Beach W.F. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 72.
10. Fortin J.B., Lu T.-M. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 5. P. 1945.
11. Rogojevic S., Moore J.A., Gill W.N. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. № 1. P. 266.
12. Aué J., De Hosson J.Th.M. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. № 10. P. 1347.

## Analysis of the Surface of Thin Films of Poly(*p*-xylylene) and Its Derivatives

A. I. Buzin\*, D. S. Bartolome\*\*, K. A. Mailyan\*\*, A. V. Pebalk\*\*, and S. N. Chvalun\*

\* Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

\*\* Federal State Unitary Enterprise, Karpov Institute of Physical Chemistry,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

**Abstract**—The surface of thin films prepared by the vapor deposition polymerization of poly(*p*-xylylene) and its chloro and cyano derivatives with a functional group attached to a *p*-phenylene ring and films derived from poly(*p*-xylylene) containing two difluoromethylene groups in the backbone was studied by scanning force microscopy. The surfaces of the tested samples had a similar granular morphology with the transverse size of granules equal to 50–500 nm. The surface topology was quantified by analyzing the height–height correlation function for each pair of points of the surface as a function of a distance between the points. A relationship between the surface morphology and the chemical structure of polymer chain and the thickness of polymer coating was established.