

Olaf Kahle und Monika Bauer

Von der Ellipsometrie zur Nano-TMA/TGA/DVS – Methode und Anwendungen

Polymere haben sich in den letzten 50 Jahren zu einer der führenden Werkstoffgruppen entwickelt. Durch die Möglichkeit, ihre technischen Eigenschaften in weiten Grenzen variieren zu können und ihrer einfachen Verarbeitbarkeit, sind sie in nahezu allen Bereichen zu finden. In den letzten Jahren verstärkt sich ihre Rolle auch in der Mikroelektronik, wobei sie neben passiven zunehmend auch aktive Funktionen (z.B. low-k-Dielektrika, leitfähige, halbleitende Polymere) übernehmen.

Um Berechnungen und Simulationen durchführen bzw. Materialien mit neuen Eigenschaftsprofilen entwickeln zu können, müssen ihre Eigenschaften bestimmt werden. Eine wichtige Eigenschaftskategorie von Polymeren sind deren thermophysikalische Eigenschaften. In der Regel werden die Parameter von Polymeren an Proben in bulk-Form (Probendimension im mm-Maßstab) ermittelt. Im Zuge der Miniaturisierung werden die Abmaße allerdings zunehmend immer kleiner. Aus der Grundlagenforschung ist bekannt, dass mit kleiner werdenden Dimensionen die Eigenschaften von Polymeren sich ändern können, zudem verlaufen viele Gleichgewichtsprozesse durch das erhöhte Oberflächen-Volumen-Verhältnis in stark beschleunigtem Maße ab. Andere Polymere werden sogar nur in dünnen Schichten hergestellt (z.B. Plasmapolymere, CVD-Beschichtungen). Somit besteht die Notwendigkeit, die Eigenschaften der Materialien auch in ihrer Dünnschichtform ermitteln zu können.

Der Beitrag beschreibt eine Methode zur thermophysikalischen Charakterisierung von Polymeren in Dünnschichtform im sub- μ -Bereich. Diese Methode ist eine Erweiterung einer klassischen Methode zur Dünnschichtcharakterisierung, der Ellipsometrie. Die Weiterentwicklung erweitert das Einsatzspektrum der Ellipsometrie in starkem Maße, so dass sie nun das Einsatzspektrum von mehreren klassischen polymerphysikalischen Methoden umfasst.

Die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Materialparameter von Polymeren ist nicht nur wichtig, um deren Temperatureinsatzbereich zu ermitteln, sondern sie erlaubt auch Rückschlüsse auf die Polymerstruktur bei Raumtemperatur. Z.B. sind der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Glasübergangstemperatur eng mit dem Elastizitätsmodul und der Netzwerkdichte gekoppelt. Zum Grundinventar eines Polymerphysikers gehören deshalb so scheinbar simple Methoden wie die TGA (Thermogravimetrische Analyse) und die TMA (Thermomechanische Analyse). Hierbei werden Masse bzw. lineare Ausdehnung in Abhängigkeit von Temperatur bzw. Zeit gemessen, d.h. eine Waage bzw. eine Längenmeseinrichtung werden um die Temperaturabhängigkeit erweitert. Damit ist eine völlig neue Methode mit stark erweitertem Aussagespektrum entstanden.

Mit der Ellipsometrie können Schichtdicke und Brechungsindex von Schichten auf einem reflektierenden Substrat bestimmt verwendet. Durch eine Umwandlung von Brechungsindex in Dichte

der Schicht (s.u.) kann ebenfalls die (relative) Masse der Schicht ermittelt werden. Es bietet sich an, die Ellipsometrie in analoger Weise um die Temperaturabhängigkeit zu erweitern. Um das neue Einsatzspektrum zur Untersuchung im nm-Schichtdickenbereich deutlich zu machen, haben wir diese Methode nano-TMA bzw. nano-TGA genannt. Eine dritte Methode nano-DVS wird erhalten, wenn in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit gemessen wird. Hier wird die klassische DVS (Dynamic Vapour Sorption) imitiert, bei der die Masse einer Probe unter definierten Feuchtebedingungen bestimmt wird, um die Wasseraufnahme zu charakterisieren.

Temperaturvariable Ellipsometrie – nano-TMA/TGA

Methoden

Die Ellipsometrie bestimmt die Änderung des Polarisationszustands von Licht bei Reflexion (oder Transmission) an einer Probe. In der Regel wird linear polarisiertes Licht verwendet, welches nach Reflexion im Allgemeinen elliptisch polarisiert ist, woraus sich auch der Name Ellipsometrie ableitet.

Die Änderung des Polarisationszustands kann im einfachsten Fall durch das komplexe Verhältnis ρ der Fresnel-Reflexionskoeffizienten R_s und R_p beschrieben werden (Grundgleichung der Ellipsometrie). Hierbei steht R_s für senkrecht zur Einfallsebene und R_p für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht. Diese Koeffizienten sind das Verhältnis zwischen einfallender und reflektierter Amplitude. Sie werden durch die sogenannten ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ beschrieben, wobei \tan gleich dem Betrag von ρ ist, und Δ der Änderung der Phasendifferenz zwischen s- und p-polarisierter Welle entspricht:

$$\rho = R_p/R_s = \tan \Psi \exp(i\Delta).$$

Mit den reinen Messgrößen Ψ und Δ können nur wenige Aussagen über das Probensystem gemacht werden. Deswegen wird zur Auswertung der experimentellen Daten im Allgemeinen eine Modellanalyse verwendet. Dazu wird ein optisches Modell erstellt, das die Abfolge der einzelnen Schichten der Probe, deren optische Konstanten und Schichtdicken enthält. Die optischen Konstanten sind entweder bekannt oder werden durch eine parametrisierte Funktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge beschrieben. Für transparente Polymere wird hierfür meist die Cauchy- oder die Sellmeier-Beziehung verwendet. Durch Variation der unbekannt Parameter werden die Modellkurven den experimentellen Kurven angepasst (gefittet). Die Ellipsometersoftware beschreibt dazu die Reflexion an den einzelnen Schichtgrenzen mit Hilfe der Fresnel-Beziehungen und dem Snellius'schen Brechungsgesetz. Für eine sinnvolle Auswertung sollten nur wenige Parameter unbekannt sein. Im einfachsten Fall einer isotropen transparenten Schicht auf einem optisch definierten Substrat ergeben sich (im Falle einer spektroskopischen Messung) damit 3 Fitparameter: die Schichtdicke d und 2 Parameter für den Brechungsindex und dessen Dispersion (Wellenlängenabhängigkeit). Der Brechungsindex n wird in der Regel vereinfacht für eine Wellenlänge (meist 589,3 nm) angegeben.

Es ist möglich, aus dem Brechungsindex mit Hilfe der Lorentz-Lorenz-Beziehung die (relative) Dichte ρ zu berechnen, sofern keine chemischen Prozesse stattfinden, die mit einer Änderung der molaren Refraktion verbunden sind:

$$\rho \sim (n^2+2)/(n^2-1).$$

Aus Dichte und Schichtdicke kann dann die (relative Flächen-)Masse der Schicht berechnet werden. Dies macht nur Sinn, wenn Prozesse untersucht werden, in denen sich die Masse der Schicht ändert, so dass die fehlende Kenntnis des Proportionalitätsfaktors unkritisch ist. Dies ist für die Untersuchung von Prozessen über der Zeit, Temperatur oder Luftfeuchte der Fall. Die Ellipsometrie bietet dabei den Vorteil, dass dicken- und masseabhängige Prozesse getrennt werden können, was mit den klassischen Methoden TMA und TGA nicht möglich ist. Z.B. für die Untersuchung der Feuchteaufnahme kann somit zwischen den Prozessen Schichtquellung (Änderung der Schichtdicke) und Wasseraufnahme in Poren (Änderung der Dichte) unterschieden werden.

Einsatzmöglichkeiten

Für die nano-TMA/TGA/DVS bieten sich folgende Einsatzmöglichkeiten an, die in unserem Labor erfolgreich angewendet wurden:

- Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten CTE
- Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g (als Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden für die thermische Ausdehnung unter- und oberhalb des Glasüberganges, analog zur TMA)
- Bestimmung des Umsatzgrades von Reaktivharzen (indirekt über T_g , bei Kenntnis der Umsatz- T_g -Abhängigkeit)
- Kinetik des Abdampfens von Restlösemittel (Schichten sind häufig aus der Lösung mittels spin-coating hergestellt, Lösungsmittelreste verbleiben oftmals in der Schicht)
- Gehalt an volatilen Komponenten
- Untersuchung des Härungsverhaltens von Reaktivharzen (Abdampfen von niedermolekularen Komponenten, Härtungsschrumpf)
- Untersuchung des thermo-oxidativen Abbaus
- Untersuchung der Wasseraufnahme.

Limitierungen

Die Methodik hat auch ihre Begrenzungen. Insbesondere ist die temperaturvariable Ellipsometrie an Si-Wafer als Substratmaterial gebunden. Ein Grundproblem aller optischen Verfahren ist, dass Schichtdicke und Brechungsindex über die optische Weglänge stark miteinander gekoppelt sind. Zur getrennten Bestimmung beider Parameter muss nicht nur die Messung von hoher Genauigkeit sein, sondern das optische Modell sollte möglichst einfach sein (damit nur wenige Parameter gefittet werden müssen) aber trotzdem den realen Gegebenheiten der Probe sehr genau entsprechen. D.h. die Probe muss ebenfalls einfach aufgebaut sein, was insbesondere die Anforderung an die Schichtqualität (Rauigkeit, Gleichmäßigkeit der Dicke) und Transparenz (s.u.) betrifft. Eine weitere Anforderung betrifft das Substrat: Die optischen Parameter müssen sehr genau bekannt sein, dürfen sich während der Messung nicht ändern und sollten einen hohen Kontrast zu den optischen Größen des Polymers haben. Diese Anforderungen sind nach unseren Erfahrungen nur für Si-Wafer erfüllt. Si-Wafer sind Einkristalle und bilden bei moderaten Temperaturen keine zusätzlichen Oxidschichten. Die temperaturabhängigen optischen Konstanten müssen nur einmal bestimmt werden und gelten dann für alle weiteren Si-Wafer mit gleicher Orientierung. Die natürliche Oxidstärke kann vor der Beschichtung bestimmt werden bzw. ist für Wafer einer Serie ausreichend konstant. Getestete Aufdampfschichten z.B. von Al oder Au wiesen dagegen immer individuelle

optische Konstanten auf, die sich zudem mit der Temperatur änderten. Außerdem zeigte sich, dass die Entkopplung von Schichtdicke und Brechungsindex bei diesen Metallsubstraten zusätzlich deutlich schlechter ist als beim Si.

Eine weitere Limitierung betrifft die Transparenz der Schicht. Materialien mit geringer Absorption im untersuchten Wellenlängenbereich bilden für die klassische Ellipsometrie kein Problem, da die Absorption im optischen Modell beschrieben werden kann. Allerdings müssen weitere Parameter gefittet werden (mindestens 2 zur Beschreibung der Wellenlängenabhängigkeit der Absorption), so dass die Genauigkeit der einzelnen Fitparameter deutlicher geringer wird. Erfahrungsgemäß wird die Reproduzierbarkeit der Schichtdickenbestimmung dadurch so sehr verringert, dass eine Bestimmung des Ausdehnungskoeffizientens deutlich fehlerbehafteter ist. (Z.B. dehnt sich eine 100 nm-Polymerschicht bei einer Temperaturerhöhung von 10 K nur um ca. 0,1 nm aus, d.h. die Reproduzierbarkeit der Schichtdickenbestimmung sollte deutlich besser als 0,1 nm sein, was eine hohe Anforderung an die Messtechnik darstellt.)

Der Schichtdickenbereich ist gegenüber der klassischen Ellipsometrie ebenfalls eingeschränkt. Sehr dünne Schichten sind die eigentliche Domäne der Ellipsometrie, hier sind Kontaminationen an der Luft praktisch der limitierende Faktor; prinzipiell können Schichten im Å-Bereich untersucht werden. Für die temperaturvariable Ellipsometrie machen solche dünnen Schichten keinen Sinn. Einerseits ist die thermische Ausdehnung dann zu gering und zum anderen können Schichtdicke und Brechungsindex nur schwer entkoppelt werden; hierzu ist mindestens ein Maximum im Ψ -Spektrum nötig, was je nach Brechungsindex oberhalb ca. 70 nm Dicke der Fall ist. Die obere Grenze der Schichtdicke wird durch Depolarisationseffekte bestimmt. Diese treten vornehmlich durch Unebenheiten in der Schicht auf, wobei die absoluten Rauigkeiten bzw. Schichtgradienten und nicht die relativen relevant sind. Der Messfleck des verwendeten Ellipsometers hat eine laterale Ausdehnung von ca. $2 \times 10 \text{ mm}^2$, d.h. über diesen Bereich sollte die Schicht sehr homogen sein. In der Praxis hat sich gezeigt, dass oberhalb 1 bis 2 μm die Depolarisationseffekte bei spin-coating Schichten durch Dickenunterschiede zu stark werden [1, 2].

Einsatz der nano-TMA/TGA/DVS zur Charakterisierung von low-k-Dielektrika aus Polycyanuraten

Im Folgenden soll exemplarisch der Einsatz der Methode am Beispiel der Charakterisierung von low-k-Dielektrika aus Polycyanuraten gezeigt werden.

Low-k-Materialien

Die Miniaturisierung mikroelektronischer Bauteile erfordert die Entwicklung neuer Isolierschichten mit niedriger Dielektrizitätskonstante von $k < 4$ (low-k-Dielektrika), wobei sogenannte ultra-low-k-Materialien mit einem $k < 2,2$ angestrebt werden. Prinzipiell gibt es zwei Wege zur Verringerung der Dielektrizitätskonstante: Die Senkung der Polarisierbarkeit (Dipolstärke), indem man Substanzen mit wenig polaren Bindungen wie C-C, C-H, C-F, Si-F und Si-C verwendet und die Senkung der Materialdichte (Dipoldichte). Zur Erniedrigung der Materialdichte können wiederum zwei Wege beschritten werden, nämlich die Schaffung von freiem Volumen (konstitutive Porosität im Å-Bereich) und die Ausbildung lokal begrenzter Poren (subtraktive Porosität, im unteren nm-Bereich). Die Schaffung von Poren erfolgt in der Regel durch Thermolyse von thermisch labilen Opferphasen oder durch thermische Dekomposition von Block-Copolymeren mit einem thermisch instabilen Block. Von den zahlreich entwickelten low-k-Materialien bieten die anorga-

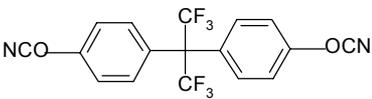
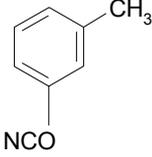
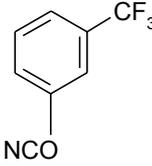
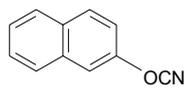
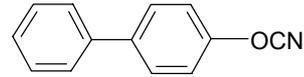
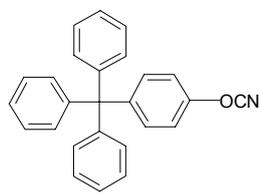
nischen Aero- und Xerogele den Vorteil, das jahrzehntlang erprobte SiO_2 weiterhin einzusetzen. Organische Polymere, z.B. C-F-Polymere und aromatische Kohlenwasserstoffpolymere wie SiLK, besitzen schon als bulk-Materialien eine geringere Dielektrizitätskonstante als SiO_2 , sind jedoch häufig nicht kompatibel mit der existierenden Halbleiterprozessierung. Bei der Entwicklung von nanoporösen Hybrid-Materialien wie Methylsilsesquioxan (MeSSQ) wurden sämtliche Möglichkeiten zur Verringerung der Dielektrizitätskonstante miteinander kombiniert, denn Hybrid-Materialien vereinigen die Vorteile beider Substanzklassen, durch die Käfigstruktur der Silsesquioxan-Einheiten wird zusätzlich freies Volumen geschaffen (konstitutive Porosität) und mittels Porogen (Opferphasen)-Methode erzeugte Nanoporen (subtraktive Porosität) führten zu einer weiteren Erniedrigung des k-Wertes von 2,8 (bulk-MeSSQ) auf 2,2 (bei 10 kHz). Dem Vorteil eines sehr niedrigen k-Wertes von porösen Dielektrika stehen aber Probleme bei ihrer Integration gegenüber (z.B. Barriereabscheidung in den Poren, verringerte Haftung, Feuchteadsorption, lokale Verschlechterung ihrer Eigenschaften durch reaktive Plasmaprozesse), welche zusätzliche, kostensteigernde Prozessschritte wie das Porenschließen, Deckschichtabscheidung und modifizierte Ätz- und Strippprozesse erfordern. Insbesondere neuere Veröffentlichungen zeigen, dass bei den bisher entwickelten low-k-Materialien stets ein Kompromiss bei der Erfüllung der Anforderungen niedriger k-Wert einerseits und Prozessierbarkeit andererseits geschlossen werden musste und der Balance unterschiedlicher Materialeigenschaften eine hohe Bedeutung zukommt [3-7].

Polycyanurate

Polycyanurate besitzen viele exzellente Eigenschaften wie hohe thermische Stabilität, geringe Dielektrizitätskonstante, gute Flammwidrigkeit und gute Haftung auf Metallen. Sie werden als high-performance Harze von der Elektronik bis zur Luftfahrtindustrie eingesetzt. Sie bilden mit vielen anderen Harzklassen kompatible Blends. Zu den elektronischen Anwendungen gehören Leiterplattenbasismaterialien, dünnen Karten, Multichipmodul-Laminare sowie Chipverkapselungen. Mischungen von anderen Harzen mit Cyanateestern werden erfolgreich als Die-Befestigungsklebstoff, Underfiller oder Verkapselungsmasse eingesetzt.

Eine große Vielfalt an Cyanaten (den Ausgangsstoffen der Polycyanurate) mit verschiedenen Rückgratstrukturen und Eigenschaften sind synthetisiert worden, einige Varianten wurden kommerzialisiert. Die Cyanatgruppe trimerisiert unter Hitze unter Bildung des s-Triazinringes und bildet ein hochvernetztes Netzwerk, das in Kombination mit steifen aromatischen Ringen die hohe thermische und mechanische Stabilität, gute Lösungsmittelbeständigkeit und elektrische Isolationseigenschaften begründet. Nachteile der Cyanate sind neben dem hohen Preis die hohe Sprödigkeit (die allerdings geringer als die anderer Harzklassen ist) und die hohe Härtungstemperatur, die für eine vollständige Aushärtung notwendig ist [8].

Auf Grund der guten thermischen und elektrischen Eigenschaften der Polycyanurate, die schon beim Einsatz als Leiterplattenbasismaterial ausgenutzt wurden, sollte ihr Potenzial als low-k-Dielektrika untersucht werden. Um die Nachteile der subtraktiven Porosität auf die Prozessierbarkeit auszuschließen, wurde der Weg der Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante durch eine Vergrößerung des freien Volumens im Polymer beschritten. Für das Basispolymer wurde F10 (Dicyanat aus Bisphenol F, DCBF) gewählt, das auf Grund des hohen Anteils an Fluoratomen die niedrigste intrinsische Dielektrizitätskonstante der Cyanate aufweist. Dieses difunktionelle Basiscyanat wurde mit monofunktionellen Cyanaten copolymerisiert, um ein Netzwerk mit reduzierter Netzwerkdichte und möglicherweise erhöhtem freiem Volumen zu erhalten. Die Comonomere mussten aus den entsprechenden Phenolen synthetisiert werden, da diese kommerziell nicht verfügbar sind. Tabelle 1 zeigt die eingesetzten Monomere.

Cyanat	Kurzbezeichnung	Strukturformel	MW [g/mol]
2,2'-Bis(4-cyanatophenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropyliden	F10		386.23
m-Methylphenylcyanat	mCH3CY		133.16
m-(Trifluormethyl)-phenylcyanat	mCF3Cy		187.11
2-Naphthylcyanat	2NaphtCy		169.17
p-Cyanatobiphenyl	pBiCy		195.22
4-Tritylphenylcyanat	4TritylCy		361.44

Tab. 1: Basismonomer und zur Copolymerisation eingesetzte monofunktionelle Monomere

Schichtherstellung

Für die Untersuchung der Eigenschaften der Materialien müssen Schichten auf Si-Wafer geeigneter Dicke (500-1000 nm) hergestellt werden. Zur Herstellung von Schichten muss zunächst aus der Monomermischung ein Prepolymer hergestellt werden, da sonst keine Schichtbildung erfolgt. Die Prepolymerisation sollte bis kurz vor dem Gelpunkt durchgeführt werden, da die Schichtbildung dann am besten erfolgt. Das Prepolymer wird anschließend in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (meist EEA) gelöst, filtriert (0,2 µm Membranfilter) und die erhaltene Prepolymerlösung auf den Siliciumwafer (Größe 4'' bzw. 6'') unter Reinraumbedingungen aufgeschleudert (spin-coating Verfahren, 3000...4000 U/min). Um letztlich das Polycyanuratnetzwerk zu erhalten, müssen die Schichten gehärtet werden. Dies erfolgte auf einer Heizplatte unter N₂-Atmosphäre. Das Härtingsregime der Schichten wurde variiert, indem verschiedene maximale Temperaturen gewählt wurden: 250°C, 280°C bzw. 300°C (Dauer der Isotherme: 1h, Aufheiz- und Abkühlrampe wurde nicht verändert).

Für die zu charakterisierenden Polycyanuratnetzwerke wurden somit folgende Parameter variiert:

- Art des Comonomers: mCH₃Cy, mCF₃Cy, 2NaphCy, pBiCy, 4TritCy
- Anteil Comonomer: 3:1, 1:1, 1:3
- Maximale Härtungstemperatur: 250°C, 280°C, 300°C unter N₂.

Thermophysikalische Eigenschaften

Die Schichten wurden thermophysikalisch untersucht. Hierfür wurde ausschließlich die nano-TMA/TGA/DVS eingesetzt. Es wurden folgende Eigenschaften ermittelt:

- Thermisches Ausdehnungsverhalten (CTE) (nano-TMA)
- Glasübergangstemperatur T_g (nano-TMA)
- Aushärtegrad via T_g (nano-TMA)
- Thermische Stabilität (nano-TGA)
- Wasseraufnahme (nano-DVS).

Alle Messungen konnten an denselben Schichten durchgeführt, so dass Variationen bei der Probenherstellung ausgeschlossen werden können.

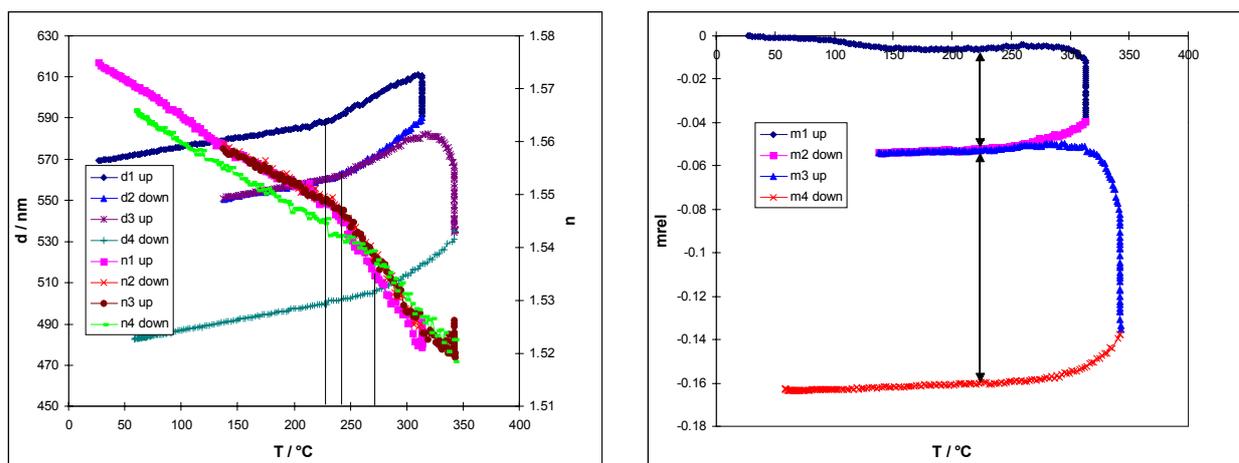


Abb. 1: Beispiel für den typischen Verlauf von a) Schichtdicke und Brechungsindex bzw. b) der relativen Masse der Schicht für einen Temperaturverlauf (Aufheizen, Isotherme, Abkühlen, Aufheizen, Isotherme, Abkühlen) und Bestimmung von T_g bzw. des relativen Masseverlustes (F10-4TritCy-TUC.xls – p3273b)

Eine typische Messung mittels nano-TMA/TGA zeigt die Abbildung 1. Es sind der Verlauf der thermischen Ausdehnung und des Brechungsindex (links) bzw. der Schichtmasse (rechts) für zwei Folgen von Aufheiz-, Isotherm- und Abkühlrampen dargestellt. Bei ca. 230°C zeigt die thermische Ausdehnung eine sprunghafte Änderung im Anstieg sowohl der Dicke wie des Brechungsindexverlaufes, welche den Glasübergang darstellt. Die Glasübergangstemperatur steigt während der Isothermen, was ein Indiz für ein Fortschreiten der Härtungsreaktion darstellt; die Probe war somit anfänglich nicht vollständig ausgehärtet. Die Schichtdicke und die Masse schrumpfen deutlich sichtbar bei Temperaturen oberhalb 300°C. Dies zeigt den Einfluss des thermischen Abbaus, kann aber auch in Härtungsschrumpfung und Abdampfen von restlichen flüchtigen Bestandteilen begründet sein. Der relative Masseschrumpfung bei 220°C wurde als quantitatives Maß für die thermi-

sche Stabilität verwendet (s.u.). Der Verlauf des Brechungsindex ist durch den thermischen Abbau wenig beeinflusst; zwischen 3. und 4. Rampe kommt es allerdings zu einer Parallelverschiebung für Temperaturen unterhalb des Glasüberganges hin zu niedrigeren Werten (= geringere Dichte). Dies spiegelt den bei höheren Umsatzgraden größeren Anteil an eingefrorenem freiem Volumen im Netzwerk (auf Grund der bei der höheren Glasübergangstemperatur geringeren Dichte) wieder [9].

Ursprünglich sollten nur vollständig ausgehärtete Schichten untersucht werden, da der Einfluss der Aufweitung der Netzwerkstruktur durch die Comonomere im Fokus stand. In unserem Labor liegen langjährige Erfahrungen im Umgang und mit der Aushärtung von Polycyanuraten vor. Dementsprechend reichen für reine Netzwerke von B10, F10 Temperaturen von $\sim 280^\circ\text{C}$ für eine quasi vollständige Aushärtung von Bulkmaterial aus (eine 100%-ige Aushärtung ist auf Grund sterischer Hinderungen nicht möglich). Die Aushärtung von Schichten sollte eher schneller bzw. bei tieferen Temperaturen erfolgen. Der Zusatz von Co-Monomeren senkt zusätzlich die Reaktionstemperatur. Deswegen überraschte es, dass bei den gewählten Härtungstemperaturen (300°C) bei den meisten Materialkombinationen, insbesondere beim reinen F10-Netzwerk offensichtlich keine vollständige Aushärtung vorlag. Zudem war die Aushärtung nicht reproduzierbar, so dass Wiederholungsmessungen unter den gleichen Härtungsbedingungen zu Unterschieden in den Eigenschaften insbesondere auch elektrischen Eigenschaften führten. Der Einfluss von kleinsten Verunreinigungen bzw. Luftfeuchtigkeit der Laboratmosphäre ist zwar bekannt, war aber in dieser extremen Form für dünne Schichten überraschend. Diese unvollständige Aushärtung wurde zuerst nicht bemerkt, da die Untersuchungen zur Aushärtung mittels gängiger FTIR-Spektrometrie vorgenommen wurden. Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande trat nicht mehr auf (= vollständiger Umsatz); allerdings ist die Signalintensität für die dünnen Schichten sehr gering, so dass für höhere Umsätze die Restbande im Grundrauschen untergehen kann.

Umsatzgrad

Zur Umsatzbestimmung wurde deshalb ebenfalls die nano-TMA verwendet. Aus früheren Arbeiten ist bekannt [10], dass Umsatzgrad und Glasübergangstemperatur T_g oberhalb von ca. 60% Umsatz einen fast linearen Zusammenhang aufweisen. Somit kann bei Kenntnis der Glasübergangstemperatur des ausgehärteten Polymers (abhängig vom Materialsystem) und dem Proportionalitätsfaktor der Umsatzgrad aus T_g abgeschätzt werden.

Die Abbildung 2 zeigt den Einfluss der Comonomere auf die Härtungskinetik des Polycyanuratnetzwerkes. Die Schicht eines unmodifizierten F10-Netzwerkes zeigt demnach selbst bei einer Härtung von 1h bei 300°C nur einen Umsatzgrad von $\sim 80\%$. Die Co-Monomere erhöhen den Umsatz in der folgenden Reihenfolge: $\text{mCF}_3\text{Cy} < \text{pBiCy} < \text{mCH}_3\text{Cy} < 2\text{NaphCy} < 4\text{TritCy}$. Allerdings wird in keinem Fall vollständige Aushärtung erreicht. Der große Einfluss von 4TritCy kann allerdings durch dessen geringe Reinheit (u.a. Restphenol) erklärt werden. Diese unterschiedliche Reaktionskinetik bzw. resultierender Umsatzgrad ist bei der Interpretation der Eigenschaften der Materialien zu berücksichtigen.

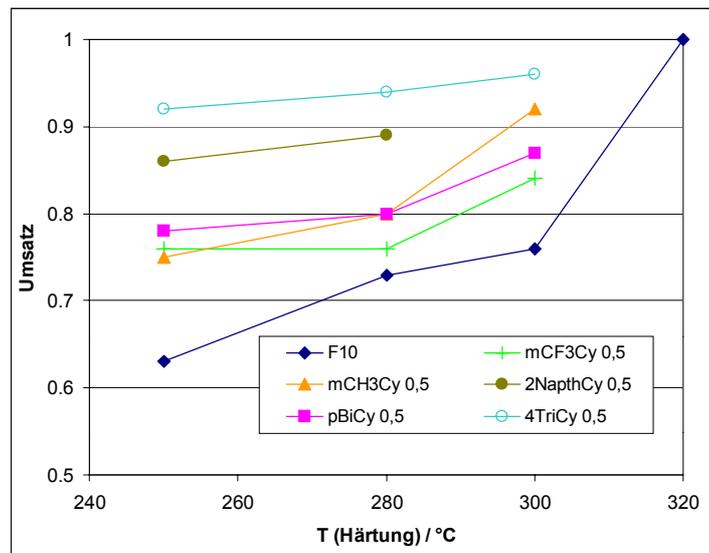


Abb. 2: Umsatzgrad in Abhängigkeit von der Härtungstemperatur für verschiedene F10:Comonomer-Netzwerke für Comonomeranteil 50%

Netzwerkstruktur (Tg)

Die Glasübergangstemperatur Tg eines ausgehärteten Polymers ist ein Maß für die Netzwerkdichte. Abbildung 3 zeigt den Einfluss der Comonomere auf die Dichte des ausgehärteten F10-Comonomer-Netzwerkes. Die Netzwerkdichte wird in folgender Reihenfolge erniedrigt: mCH3Cy > 2NaphCy > pBiCy > 4TritCy > mCF3Cy.

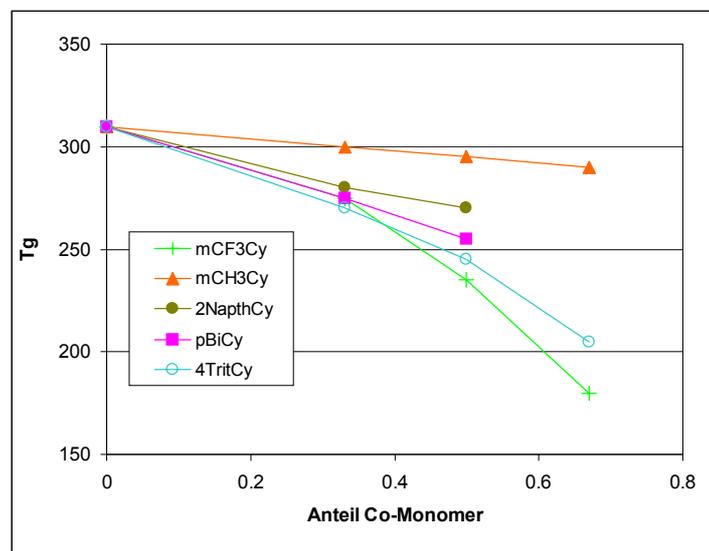


Abb. 3: Einfluss des Comonomers auf die Glasübergangstemperatur des ausgehärteten F10-Copolymers

Der direkte Vergleich von mCF3Cy und mCH3Cy zeigt den großen Einfluss der CF₃-Gruppe auf die Aufweitung des Netzwerkes. Dies kann als Indiz für eine Erhöhung des freien Volumens gewertet werden; allerdings beeinflussen auch andere Faktoren die Netzwerkdichte.

Wasseraufnahme

Ein weiteres Maß für die Netzwerkdicke bzw. die Größe des freien Volumens ist die Wasseraufnahme des Polymers. Die Wasseraufnahme ist weiterhin durch die Polarität des Netzwerkes bestimmt. Die Wasseraufnahme wurde mittels nano-DVS bestimmt, indem die Probe während einer zunehmenden und abnehmenden Feuchte-Rampe (in der Regel zwischen 3% bis 90% Feuchte, Rate ~1% Feuchteänderung/min) gemessen wurde. Die Schicht ist während der Messung auf Grund ihrer geringen Dicke quasi immer im Gleichgewicht. Dies ist ein weiterer Vorteil der Methodik, Bulk-Materialien wie Folien die in der klassischen DVS gemessen werden, benötigen Stunden bis Wochen bis zur Gleichgewichtswasseraufnahme.

Abbildung 4a zeigt die Abhängigkeit der Wasseraufnahme vom Anteil des Comonomers im F10-Netzwerk und Abbildung 4b von der Art des Monomers und dem Umsatzgrad. Eine Erhöhung des Umsatzgrades führt zu einer Erhöhung der Wasseraufnahme. Dies kann mit der Vergrößerung des freien Volumens erklärt werden (das freie Volumen, das oberhalb T_g im Gleichgewicht ist, wird beim Abkühlen beim Glasübergang eingefroren, im Falle eines höheren Umsatzes also einer höheren Glasübergangstemperatur somit bei einem größeren Wert) [9]. Die Comonomere erniedrigen die Wasseraufnahme des F10-Comonomer-Netzwerkes in einer überproportionalen Abhängigkeit vom Comonomer-Anteil. Der Einfluss der verschiedenen Monomere folgt der gleichen Reihenfolge wie bei der T_g-Erniedrigung (mCH₃Cy am wenigsten, mCF₃Cy am stärksten). Dies kann nicht mit einer Erhöhung des freien Volumens erklärt werden, sondern nur mit einer abnehmenden Polarität des Netzwerkes.

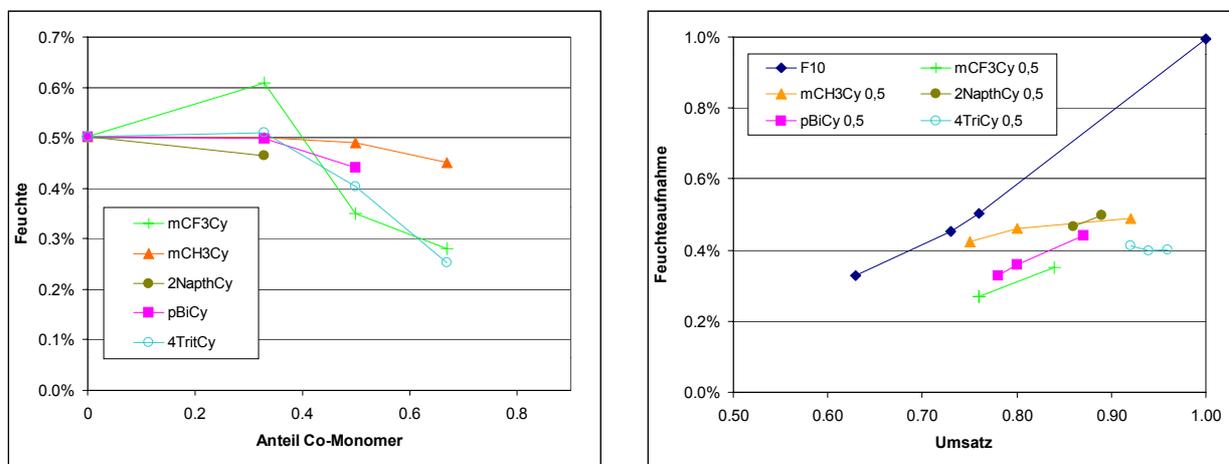


Abb. 4: Wasseraufnahme der Netzwerke a) in Abhängigkeit von Comonomer-Anteil für das F10-Netzwerk (bei 300°C gehärtet), b) in Abhängigkeit vom Umsatzgrad

Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität ist ein entscheidendes Einsatzkriterium für die Materialien, da bei der Prozessierung für low-k-Anwendungen Temperaturen bis 400°C auftreten. Aromatische Polycyanurate werden insbesondere auch wegen ihrer guten thermischen Stabilität (auf Grund der aromatischen Backbonestruktur und der aromatischen Struktur des s-Triazinrings [11]) eingesetzt; jedoch stellen Temperaturen oberhalb 350°C eine Herausforderung auch für diese Materialsysteme dar.

Zur Bewertung der thermischen Stabilität wurde ebenfalls die nano-TGA eingesetzt. Eine Quantifizierung der thermischen Stabilität wurde wie oben beschrieben vorgenommen. Bei der Isotherme 320°C ist der ermittelte Masseverlust allerdings die Summe von thermischen Abbau und Abdampfen von flüchtigen Komponenten (z.B. Monomer) aus dem noch nicht vollständig ausgehärteten Netzwerk.

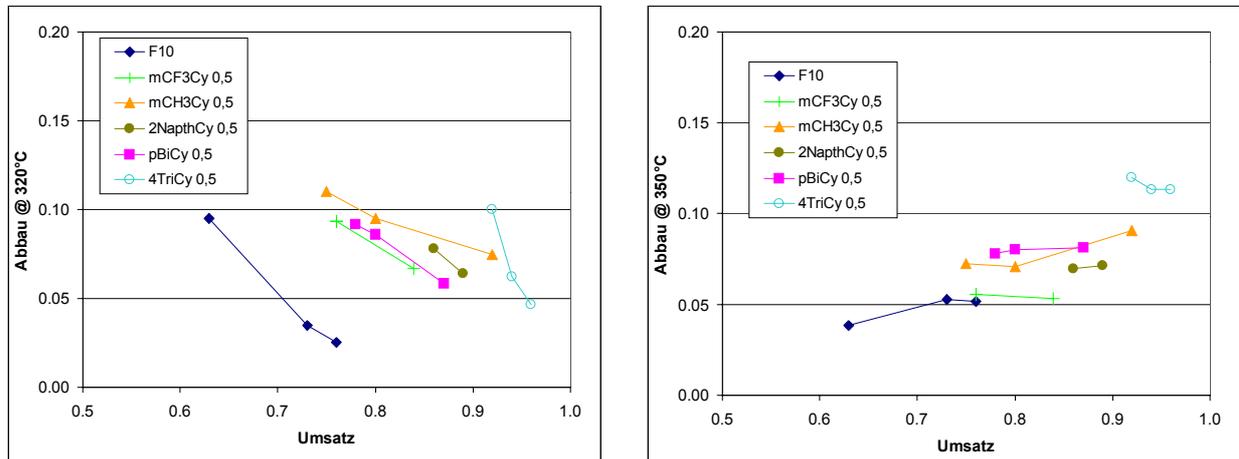


Abb. 5: Thermischer Abbau für die F10-Copolymernetzwerke in Abhängigkeit vom Umsatzgrad für die verschiedenen Copolymere (Anteil 50%) bei a) 320°C und b) 350°C

Dieser Einfluss ist deutlich in Abbildung 5a zu erkennen. Mit zunehmenden Umsatzgrad sinkt der Masseverlust, da weniger niedermolekulare Komponenten abdampfen. Bei 350°C (Abbildung 5b) ist der thermische Abbau unabhängig vom (ursprünglichen) Umsatzgrad, da die Proben nun alle ausgehärtet sind; der gemessene Wert ist ein Maß für das Wirken der thermischen Degradation. Die resultierende Streuung zeigt die Messgenauigkeit des Verfahrens an.

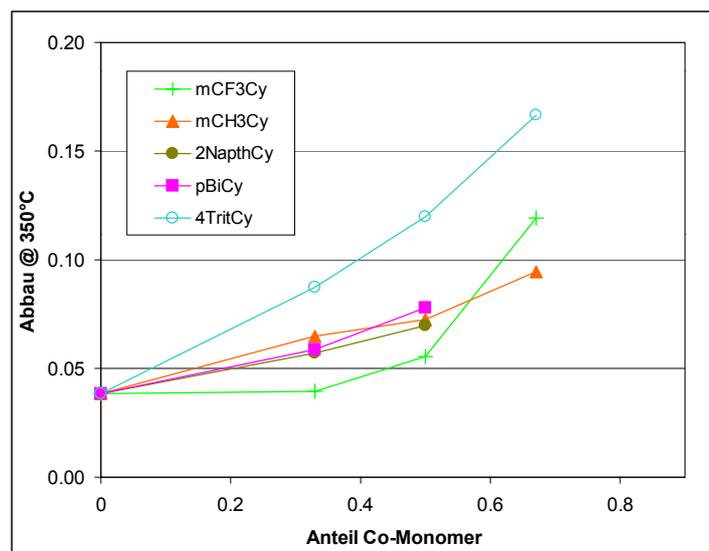


Abb. 6: Thermischer Abbau bei 350°C in Abhängigkeit vom Copolymergehalt

Den Einfluss der Comonomere auf die thermische Stabilität des Netzwerkes zeigt Abbildung 6. Diese wird generell durch die Copolymerisation verschlechtert. Die Comonomere mCH₃Cy, pBi-Cy, 2NaphCy zeigen einen linearen Einfluss in der gleichen Quantität, mCF₃Cy hat bei niederen Anteilen einen geringeren Einfluss, der allerdings bei höheren Anteilen überproportional steigt. 4TritCy hat einen vergleichsweise stärkeren negativen Einfluss auf die thermische Stabilität, was vermutlich auf die geringere Reinheit zurückzuführen ist (Abdampfen von weiteren nicht ins Netzwerk eingebauten Komponenten).

Fazit

Die Erweiterung der traditionellen Ellipsometrie um die Temperaturabhängigkeit bzw. Feuchteabhängigkeit ist nicht nur für Grundlagenuntersuchungen interessant, sondern führt zu einer vielfältig einsetzbaren Methodik zur thermophysikalischen Charakterisierung von technisch relevanten Schichten im sub- μ m-Bereich. Die Methode umfasst das Einsatzspektrum mehrerer klassischer thermophysikalischer Methoden, der TMA, der TGA und der DVS angewendet für dünne Polymerschichten.

Das Einsatzspektrum der Methodik wurde am Beispiel der Charakterisierung von low-k-Materialien aufgezeigt. Glasübergangstemperatur, Umsatzgrad, thermische Stabilität und Wasseraufnahme wurden charakterisiert.

Literatur

- [1] Kahle, O., *Einsatzmöglichkeiten und Grenzen der temperaturvariablen Ellipsometrie zur thermophysikalischen Charakterisierung polymerer Schichten*, in *Thesis*. 2002, Brandenburgische Technische Universität Cottbus: Cottbus; p. 124
- [2] Kahle, O., et al., *Class transition temperature and thermal expansion behaviour of polymer films investigated by variable temperature spectroscopic ellipsometry*. *Thin Solid Films*, 1998. **313**, p. 803-807
- [3] Maex, K., et al., *Low dielectric constant materials for microelectronics*. *Journal of Applied Physics*, 2003. **93**(11), p. 8793-8841
- [4] Kim, H.C., et al., *Fabrication of multi layered nanoporous poly(methyl silsesquioxane)*. *Advanced Materials*, 2002. **14**(22), p. 1637-1639
- [5] Heise, A., et al., *Starlike polymeric architectures by atom transfer radical polymerization: Templates for the production of low dielectric constant thin films*. *Macromolecules*, 2000. **33**(7), p. 2346-2354
- [6] Uhlig, M., et al., *Experimental results on the integration of copper and CVD ultra low-k material*. *Microelectronic Engineering*, 2003. **70**(2-4), p. 314-319
- [7] Delan, A., et al., *Thermal conductivity of ultra low-k dielectrics*. *Microelectronic Engineering*, 2003. **70**(2-4), p. 280-284
- [8] Bauer, M. and J. Bauer, *Aspects of the kinetics, modelling and simulation of network build-up during cyanate ester cure*, in *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, I. Hamerton, Editor. 1994, Chapman & Hall: Glasgow; p. 58-86
- [9] Pascault, J.-P., et al., *Thermosetting Polymers*. 2002, New York: Marcel Dekker; 496
- [10] Simon, S.L. and J.K. Gilham, *Cyanate ester/polycyanurate systems: structure-property relationships*, in *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, I. Hamerton, Editor. 1994, Chapman & Hall: Glasgow; p. 88-111

- [11] Hamerton, I., *Properties of unreinforced cyanate ester matrix resins*, in *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, I. Hamerton, Editor. 1994, Chapman & Hall: Glasgow; p. 193-229

[27.09.07]

Anschrift der Autoren:

Dr. Olaf Kahle, Prof. Dr. Monika Bauer
Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration Teltow
Außenstelle Polymermaterialien und Composite
Kantstr. 55
D – 14513 Teltow