

Образование проводящего канала в полимерной диэлектрической пленке под влиянием электрического поля

© В.И. Веттегрень¹, В.А. Закревский¹, А.Н. Смирнов¹, Н.Т. Сударь²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2009 г.)

Методом рамановской спектроскопии исследован состав продуктов деструкции пленки полистирола на краю и внутри канала электрического пробоя. Установлено, что наряду с соединениями, содержащими двойные углерод-углеродные связи, при пробое образуются ароматические циклы, содержащие от двух до шести ароматических колец, нанокристаллы графита, линейный размер которых не превышает десятка ароматических колец, и, наконец, монокристаллы графита. Сделано заключение, что температура в канале пробоя превышает 1800 К, а плотность тока в нем $\sim 10^6$ А/см².

1. Введение

Тонкие пленки органических материалов, и в том числе полимеров, широко используются в опто- и микроэлектронике. При приложении к пленкам (толщиной ~ 100 нм) напряжения в несколько вольт напряженность поля в них приближается к 10^6 В/см. В таких полях развиваются процессы электрического старения (изменения химической структуры) пленок, снижающие работоспособность приборов и устройств, в которых они используются. Процесс старения пленки завершается образованием в ней проводящего канала (пробоем). В полимерных диэлектриках и полупроводниках, так же как и в неорганических материалах, имеет место шнурование тока [1–4]. Инжекционные токи протекают по нитевидным каналам малого сечения. Мощный всплеск тока (пробой), возникающий в таком канале под воздействием электрического поля, является последней стадией электрического разрушения материала. Пробой пленки происходит за время $\sim 10^{-7}$ – 10^{-5} с [4–6], а диаметр канала пробоя составляет 1–10 μm [1,6].

Деградация полимерного материала в электрическом поле протекает вследствие разрыва химических связей в молекулах полимеров [7], выделения энергии при рекомбинации зарядов [8,9] и тепловыделения при протекании тока высокой плотности. Исследование продуктов химических превращений в полимерах позволяет получить данные о температуре в проводящем канале и, следовательно, об удельной мощности тепловыделения, а также о величине плотности тока. При обсуждении результатов настоящей работы этот вопрос рассмотрен более подробно. Знание плотности тока необходимо для определения концентрации и подвижности носителей. Всплеск тока, приводящий к термическому разрушению (пробою) органического материала, как можно полагать, связан с резким увеличением подвижности носителей. Выяснение его причины является одной из главных задач физики пробоя полимеров.

2. Методика эксперимента

Объектом данных исследований служила пленка полистирола (PS) толщиной $\sim 0.4 \mu\text{m}$. Она наносилась методом центрифугирования на один из электродов, которым является тонкий слой алюминия, термически напыленного в вакууме на пленку из полиэтилентерефталата толщиной 0.1 мм. Вторым электродом был платиновый шарик диаметром ~ 0.5 мм. На электроды вплоть до момента пробоя подавалось постоянное по знаку и линейно возрастающее по величине (со скоростью 50 В/с) напряжение. Электрические испытания проводились в девяти точках образца. Средняя пробивная напряженность поля составила 6.7 ± 0.7 МВ/см.

Очевидно, что для исследования изменения свойств полимерных пленок в электрическом поле необходимо использовать методы, позволяющие оценивать локальные свойства материала с разрешением в несколько микрометров. В настоящей работе для этих целей использован метод рамановской спектроскопии.

Исследования проводились при комнатной температуре на спектрометрической установке Jobin-Yvon Horiba T64000, оснащенной конфокальным микроскопом. В качестве источника возбуждения использовался Nd:YAG-лазер (длина волны $\lambda = 532$ нм), луч которого фокусировался в пятно диаметром $\approx 4 \mu\text{m}$. Для исключения локального разогрева плотность лазерного излучения на образце составляла $\sim 0.15 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$.

3. Результаты экспериментов

На рис. 1 представлено типичное изображение канала, возникающего после пробоя в исследованной пленке. Диаметр канала пробоя составлял 14–20 μm . Светлая точка на рисунке соответствует месту падения луча лазера на пленку. Всего было зарегистрировано 16 рамановских спектров.

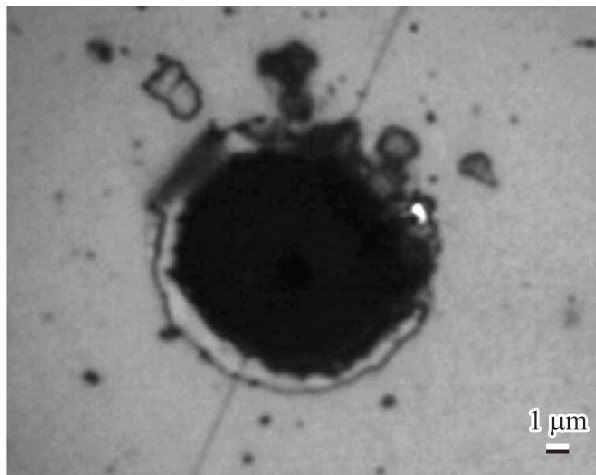


Рис. 1. Типичная форма канала пробоя PS. Светлая точка — место падения луча лазера.

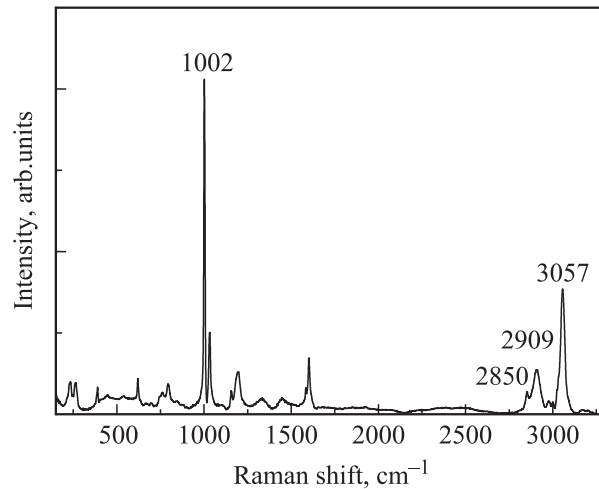


Рис. 2. Рамановский спектр, полученный от пленки PS вдали от канала пробоя.

Молекула PS состоит из мономерных звеньев, имеющих строение $-\text{CH}_2-\text{CHAr}$, где Ar — ароматическое кольцо. Полученный нами рамановский спектр пленки PS до ее пробоя показан на рис. 2. Он полностью совпадает с типичным спектром блока PS, приведенным в литературе. Наиболее интенсивные полосы в спектре имеют частоты 1002, 2850, 2909 и 3057 cm^{-1} . Первая из них приписана плоскостным колебаниям углерод-углеродных связей аро-

матического кольца, а три последних — валентным колебаниям C—H-связей [10,11]. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при центрифугировании и под действием лазерного излучения, которое использовано для возбуждения рамановского спектра, не происходит заметной деструкции макромолекул PS.

Все спектры от пленки PS, измеренные после пробоя, можно разделить на две группы.

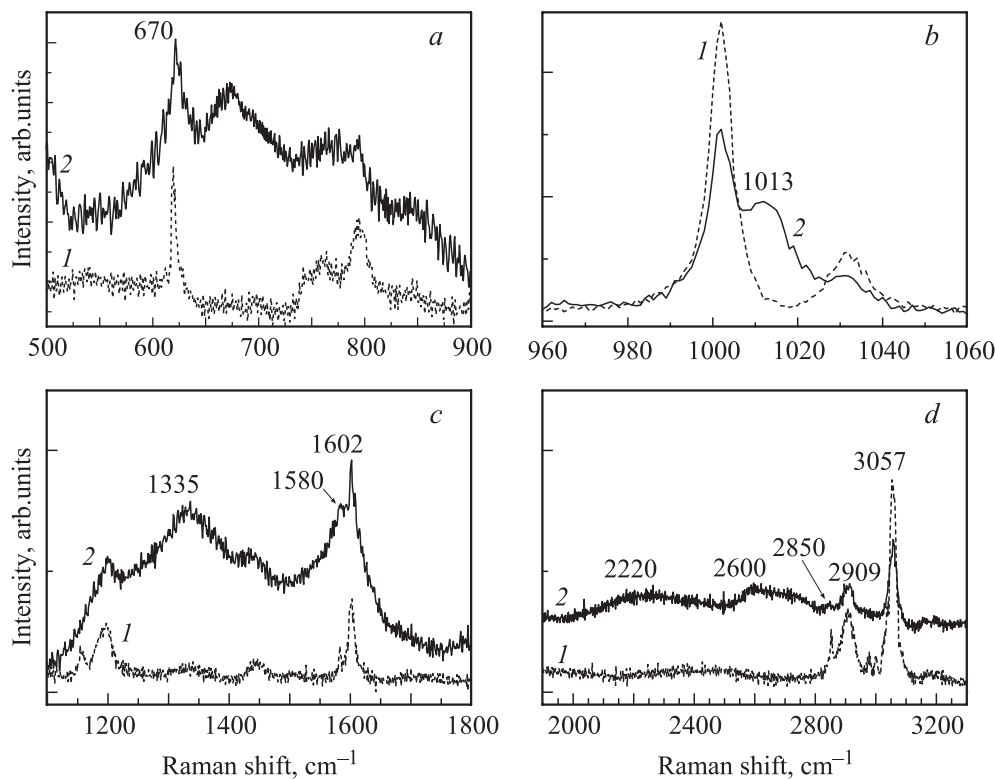


Рис. 3. Рамановские спектры, полученные от областей пленки PS, расположенных вдали (1) и на краю канала пробоя (2).

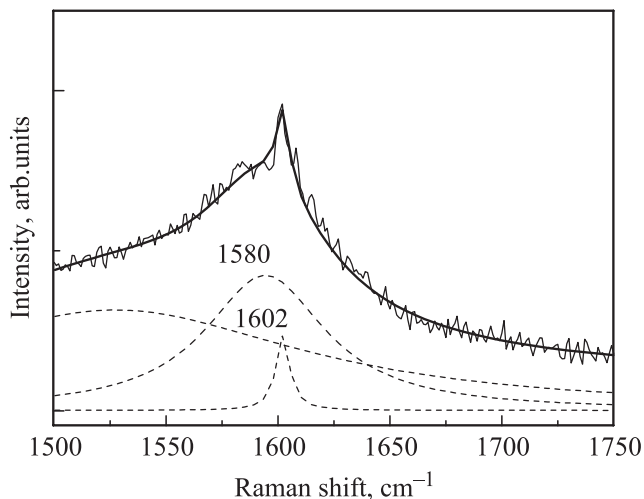


Рис. 4. Разложение фрагмента рамановского спектра, полученного от области пленки PS, расположенной на краю канала пробоя, на три полосы — 1580, 1602 и 1620 cm^{-1} .

К первой группе относятся спектры, полученные от областей на краях каналов пробоя (рис. 3). Для удобства рассмотрения разобьем спектральный диапазон на четыре области: 500–900, 960–1060, 1100–1800 и 1900–3300 cm^{-1} .

Из данных, показанных на рис. 3, *a*, видно, что после пробоя в первой области спектра наряду с полосами,

приписанными колебаниям молекул PS, появляется дополнительный максимум около 670 cm^{-1} .

Во второй области спектра (рис. 3, *b*) наблюдается уменьшение интенсивности полос, приписанных колебаниям PS (1002 и 1030 cm^{-1}), и появляется новая полоса на частоте $\sim 1013 \text{ cm}^{-1}$.

В третьей области спектра (рис. 3, *c*) появляется максимум $\sim 1335 \text{ cm}^{-1}$. Одновременно растет асимметрия со стороны низких частот у полосы 1602 cm^{-1} из-за наложения на нее новой полосы с частотой максимума около 1580 cm^{-1} (рис. 4).

В области 1900–3300 cm^{-1} (рис. 3, *d*) наблюдается уменьшение интенсивности полос 2850, 2909 и 3057 cm^{-1} и образуются два новых широких максимума с центрами около 2220 и 2600 cm^{-1} .

Из этих данных следует, что на края каналов пробоя концентрация неповрежденных мономерных звеньев молекул PS уменьшается, что и приводит к уменьшению интенсивности полос: 1002, 2850, 2909 и 3057 cm^{-1} , отвечающих колебаниям этих звеньев. С другой стороны, образование новых химических соединений при деструкции обуславливает появление новых упомянутых выше полос в спектрах.

Во вторую группу входят спектры, полученные от областей внутри канала пробоя (рис. 5).

В области 500–900 cm^{-1} (рис. 5, *a*) кроме максимума около 670 cm^{-1} , наблюдаемого в спектрах, полученных на краю канала пробоя (рис. 3, *a*), появляются полосы с частотами ~ 600 и 725 cm^{-1} .

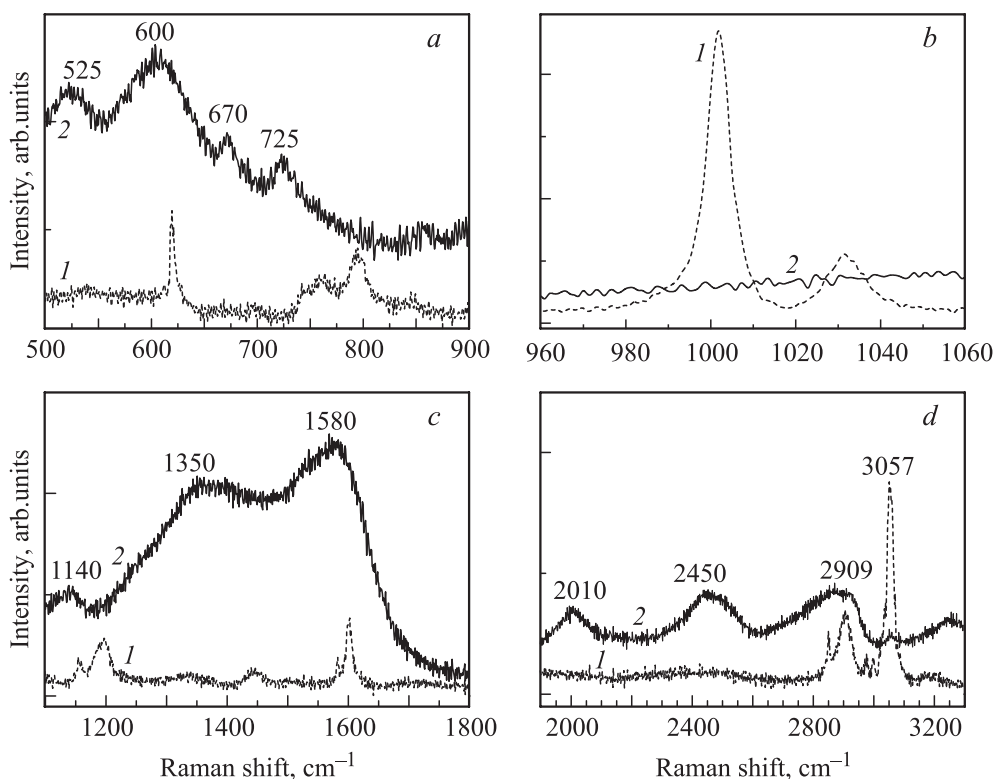


Рис. 5. Рамановские спектры, полученные от областей пленки PS, расположенных вдали (1) и внутри канала пробоя (2).

Интерпретация максимумов в рамановском спектре продуктов деструкции полистирола

Частота максимума, cm^{-1}	Отнесение колебаний	Вещество	Литературная ссылка
600		Искаженная решетка Al_2O_3	[12]
670	ν_4	Метадизамещенные ароматические циклы	[13,14]
830	ν_4	Метазамещенный ароматический цикл	[13,14]
1015	$\nu_s(\text{CC})$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{RCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}$	[13]
1160	ν_9	Ароматические соединения	[15]
1100	$\nu_s(\text{CO})$	Эфиры	[13,14]
1355	A_{1g}	Нанокристаллы углерода	[15,16]
1580	E_{2g}	Монокристаллы углерода	[15,16]
1640	$\nu_s(\text{C}=\text{C})$	$\text{RHC}=\text{CHR}'$	[13,14]
2010	$\nu_s(\text{CH})$	$\text{RHC}=\text{CHR}'$	[13,14]
2450	$\nu_s(\text{O}-\text{H})$	$\text{RCO}-\text{H}$	[13]
2590	$\nu_s(\text{O}-\text{H})$	$\text{RC}(\text{O})\text{O}-\text{H}$, связанные водородными связями	[13]
3250	$\nu_s(\text{O}-\text{H})$	Свободные OH	[13]

В области $960-1060 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5, *b*) исчезают полосы, соответствующие колебаниям мономерных звеньев молекул PS (1002 и 1030 cm^{-1}), а также полоса 1013 cm^{-1} , существовавшая в спектре, полученном на краю канала пробоя.

В области $1100-1800 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5, *c*) образуются широкие максимумы с центрами около 1140 , 1350 и 1580 cm^{-1} .

В области $1900-3300 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5, *d*) исчезают полосы, соответствующие колебаниям мономерных звеньев молекул PS (2850 , 2909 и 3057 cm^{-1}), и максимумы ~ 2220 и 2600 cm^{-1} , существовавшие в спектрах материала на краю канала пробоя. Одновременно появляются новые максимумы с центрами около 2450 и 2900 cm^{-1} .

Эти изменения спектра означают, что внутри канала пробоя молекулы PS отсутствуют, и регистрируются лишь продукты их глубокой деструкции.

4. Химическое строение продуктов деструкции PS

Полосы в рамановских спектрах полимеров и низкомолекулярных органических соединений симметричны и обычно имеют ширину от ~ 2 до $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$. В то же время большинство максимумов в спектрах, полученных от края и центра канала пробоя, имеют ширину несколько десятков cm^{-1} . Это показывает, что они не могут быть приписаны к определенному виду новых химических группировок. По-видимому, существует ряд химических соединений, близких по строению. Частоты их колебаний мало различаются и соответствующие полосы в рамановском спектре накладываются друг на друга, что и приводит к формированию широких максимумов.

По положению этих максимумов можно определить наиболее вероятное строение продуктов деструкции.

Отнесение новых максимумов приведено в таблице.

Из представленных в ней данных следует, что в продуктах деструкции содержатся кислородсодержащие группировки (эфиры и кислоты) и двойные углерод-углеродные связи. Известно, что такие соединения образуются в результате протекания в присутствии кислорода химических реакций, инициируемых свободными радикалами, образующимися при разрывах C-C и C-H-связей в молекулах PS [17].

Особый интерес представляет то, что в продуктах деструкции содержится графит. Для сравнения на рис. 6 показаны полученные нами рамановские спектры монокристаллического и неупорядоченного графита и уча-

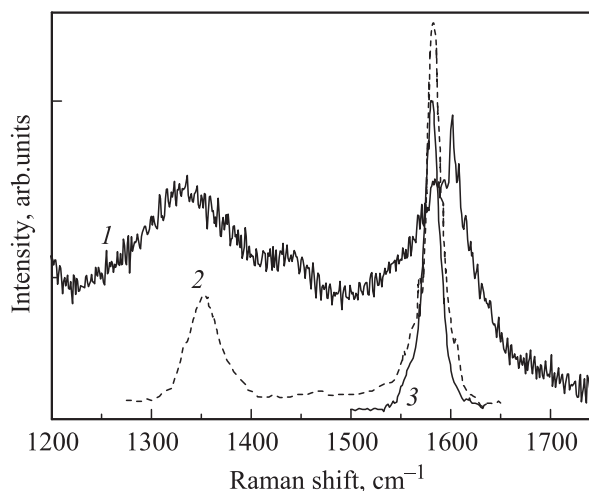


Рис. 6. Рамановские спектры, полученные от области пленки PS на краю канала пробоя (1), аморфного графита (2) и пирографита (3).

сток спектра материала на краю канала пробоя. Как видно из данных рис. 6, в спектрах монокристаллического графита в области частот $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ наблюдается только одна симметричная полоса на частоте 1582 см^{-1} . В спектрах неупорядоченного графита наряду с ней наблюдается полоса 1354 см^{-1} . Она соответствует колебаниям нанокристаллов графита, содержащих не более десятка ароматических колец [15,16].

В рамановских спектрах, полученных на краю и в центре канала пробоя (рис. 3, *c* и 5, *c*), в этой же области частот существуют два широких максимума, которые имеют частоты: на краю канала пробоя — 1580 и 1335 см^{-1} , а в его центре — 1580 и 1350 см^{-1} соответственно. Из литературы известно [13], что в области частот $1340\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ расположены сильные полосы, соответствующие колебаниям соединений, состоящих из нескольких ароматических колец, — от 2 до 6. Их взаимное наложение, по-видимому, и приводит к значительному увеличению ширины и сдвигу указанных выше максимумов.

Таким образом, наряду с соединениями, содержащими двойные углерод-углеродные связи, при пробое образуются ароматические циклы, содержащие от двух до шести ароматических колец, нанокристаллы графита, линейный размер которых не превышает десятка ароматических колец, и, наконец, монокристаллы графита. По-видимому, вначале протекает реакция циклизации, при которой образуются соединения из двух-трех ароматических циклов, а при их объединении формируются искаженные нанокристаллы и впоследствии монокристаллы графита. Образование графита и обуславливает формирование проводящего ток канала.

Таким образом, выявлена вся цепь превращения полимера в проводящий материал, начинающаяся с образования двойных С—С-связей, последующей циклизации с образованием двух и трех связанных ароматических циклов и заканчивающаяся возникновением в условиях высоких температур несовершенных и совершенных кристаллитов графита.

Отметим, что кроме указанных соединений в спектрах внутренних областей канала пробоя наблюдается полоса, соответствующая колебаниям сильно искаженной решетки Al_2O_3 . Ее появление обусловлено тем, что Al являлся одним из электродов, использованных в настоящей работе.

Появление указанных выше соединений позволяет также оценить температуры, развивающиеся в канале пробоя.

Известно, что кислородсодержащие группировки и двойные углерод-углеродные связи с заметной скоростью начинают образовываться при температурах выше 620 К [18], а ароматические циклы — при температурах $\sim 700\text{ К}$. Реакция карбонизации, при которой образуются нанокристаллы графита, протекает при температурах, превышающих 1000 К , а реакция графитизации, приводящая к образованию монокристаллов графита, — при температурах выше 1800 К [19,20].

Главным результатом настоящей работы можно считать получение экспериментальных данных, прямо указывающих на возникновение в канале пробоя тонких пленок полимеров высоких (не менее 1800 К) температур и образование проводящих углеродных структур на его стенках.

5. Плотность тока в канале пробоя

На основании приведенных данных можно сделать заключение о плотности тока в канале пробоя. Для нагрева полимера до 1800 К в адиабатических условиях за время пробоя ($\sim 10^{-6}\text{ с}$) при величине теплоемкости $2\text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$ необходимо, чтобы удельная мощность тепловыделения составляла $\sim 3 \cdot 10^3\text{ МВт}/\text{см}^3$. Следовательно, при напряженности поля в канале $10^7\text{ В}/\text{см}$ плотность тока в нем должна быть равна $3 \cdot 10^2\text{ А}/\text{см}^2$. В реальных условиях, когда имеет место рассеяние тепла, плотность тока существенно превышает эту величину. В случае тонких пленок интенсивность теплоотвода велика. На основании данных работы [21] можно заключить, что в пленках субмикронной толщины разогрев проводящего канала на $\sim 1500\text{ К}$ при пробое возможен только при плотности тока в нем не менее $10^6\text{ А}/\text{см}^2$. Столь большие плотности тока не представляются завышенными, поскольку тонкие пленки органических материалов способны пропускать значительные токи. Например, в работе [22] в образцах тонких пленок фталоцианина меди была зарегистрирована средняя плотность тока $10^5\text{ А}/\text{см}^2$ (при площади электродов $7.9\text{ }\mu\text{м}^2$).

Отмеченная выше высокая плотность тока свидетельствует о высокой подвижности носителей заряда в канале пробоя. Это первый вывод, который можно сделать на основании данных о плотностях тока в полимере. Обсуждение причины резкого повышения подвижности зарядов в полимерах в предпробивных условиях начато в работе [23], но этот вопрос требует дальнейшей разработки.

Второй вывод состоит в следующем. Концентрация собственных носителей в полимерах очень мала. В сильных электрических полях носители (электроны и дырки) инжектируются из электродов. Для PS характерна дырочная проводимость. Проблема инжекции дырок в полимеры обсуждалась в работе [24]. Высокая плотность инжекционного тока может быть достигнута только при очень высоких значениях напряженности поля на электроде, превышающей $10^7\text{ В}/\text{см}$. Такие напряженности поля, по-видимому, могут достигаться только на неоднородностях электрода.

Таким образом, на основании анализа рамановских спектров пленок PS, подвергнутых электрическому разрушению, выявлено строение проводящего ток углеродного материала и получены данные о плотности тока в канале пробоя полимера.

Авторы выражают благодарность В.Ю. Давыдову за участие в обсуждении результатов исследований.

Список литературы

- [1] D. Liu, K.C. Kao. *J. Appl. Phys.* **69**, 2489 (1991).
- [2] N.R. Tu, K.C. Kao. *J. Appl. Phys.* **85**, 7267 (1999).
- [3] D. Linfu, K.C. Kao. *J. Appl. Phys.* **85**, 1089 (1999).
- [4] M. Hikita, I. Kanno, G. Sawa, M. Ieda. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 984 (1985).
- [5] P.P. Budenstein, P.J. Hayes, J.L. Smith, W.B. Smith. *J. Vac. Sci. Technol.* **6**, 289 (1969).
- [6] В.Я. Айвазов, Б.О. Бертуш, В.Г. Кобка. *Электрон. техника. Сер. 6. Микроэлектроника* **1**, 94 (1971).
- [7] V.A. Zakrevskii, N.T. Sudar, A. Zaopo, Yu.A. Dubitsky. *J. Appl. Phys.* **93**, 2135 (2003).
- [8] T. Lebey, C. Laurent. *J. Appl. Phys.* **68**, 275 (1990).
- [9] В.А. Закревский, Н.Т. Сударь. *ЖТФ* **66**, **4**, 105 (1996).
- [10] P.C. Painter, M. Coleman, J.L. Koenig. *The theory of vibrational spectroscopy and its application to the polymeric materials.* John Willey & Sons, Inc., N.Y. (1986). 580 p.
- [11] W.M. Sear, J.L. Hunt, J.R. Stevens. *J. Chem. Phys.* **77**, 1639 (1982).
- [12] A. Misra, H.D. Bist, M.S. Navati, R.K. Thareja, J. Narayan. *Mater. Sci. Eng. B* **79**, 49 (2001).
- [13] А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. *Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров.* Физматлит, М. (2001). 656 с.
- [14] B. Smith. *Infrared spectral interpretation.* CRC press LLC, London–N.Y. (1999). 265 p.
- [15] A.C.A. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
- [16] Yan Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery. *Chem. Mater.* **2**, 557 (1990).
- [17] Е.Т. Денисов. *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров.* Химия, Л. (1990). 288 с.
- [18] О.Ф. Поздняков, Е.О. Попов, З.З. Латыпов, А.О. Поздняков. *Письма в ЖТФ* **35**, **15**, 16 (2009).
- [19] А.А. Конкин. *Углеродные волокна.* Химия, М. (1974). С. 143.
- [20] Г.А. Будницкий. *Хим. волокна* **2**, **5** (1990).
- [21] T. Matsushima, H. Sasabe, C. Adachi. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 3508 (2006).
- [22] В.А. Закревский, Н.Т. Сударь. *ФТТ* **47**, 931 (2005).
- [23] В.А. Закревский, С.А. Кузьмин, Н.Т. Сударь. *Высокомолекуляр. соединения А* **50**, 635 (2008).
- [24] Н.С. Аверкиев, В.А. Закревский, И.В. Рожанский, Н.Т. Сударь. *ФТТ* **51** 862 (2009).