

Сглаживание наношероховатостей плёнки полиметилметакрилата вакуумным ультрафиолетом

Р. В. Лапшин,^{1,2} А. П. Алехин,^{1,2} А. Г. Кириленко,¹ С. Л. Одинцов,¹
В. А. Кротков¹

¹ НИИ Физических проблем им. Ф. В. Лукина, проезд 480б, дом 6, Зеленоград, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт, Институтский переулок 9, Долгопрудный, Россия
e-mail: rlapshin@yahoo.com. web: www.niifp.ru/staff/lapshin/

Обработка ультрафиолетом (УФ) при низком давлении рабочего газа позволяет направленно изменять физико-химические свойства поверхности полиметилметакрилата (ПММА), не затрагивая при этом свойств материала полимера в объёме и не вызывая заметного его нагрева [1]. В частности, с помощью УФ-обработки можно уменьшить толщину плёнки и шероховатость поверхности ПММА в нанометровом диапазоне.

Минимальный размер нанoelementa, изготовленного литографическими методами, в сильной степени зависит от толщины плёнки и шероховатости поверхности ПММА-резиста. Шероховатость ПММА в нанометровом диапазоне существенно влияет на работу трущихся элементов микроэлектромеханических систем, а также во многом определяет биосовместимые свойства поверхности ПММА-имплантантов. Таким образом, УФ-методы обработки, изменяющие шероховатость поверхности ПММА в нанометровом диапазоне, представляют на сегодняшний день большой прикладной интерес.

Обработка ПММА вакуумным ультрафиолетом (ВУФ) проводилась на лабораторной установке модификации полимеров УМП-2. Установка разработана и изготовлена в НИИ Физических проблем им. Ф. В. Лукина. В качестве источника УФ-излучения использовались криптоновые резонансные лампы КрР-3 с длиной волны излучения $\lambda=123.6$ нм и интенсивностью около 7 мДж см⁻² с⁻¹.

Морфология поверхности ПММА и динамика изменения её шероховатости исследовалась методом сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проводились на приборе Solver™ P4 (НТ-МДТ) в тэппинг режиме. Коэффициент упругости кремниевого кантилевера (НИИ Физических проблем им. Ф. В. Лукина) составлял око-

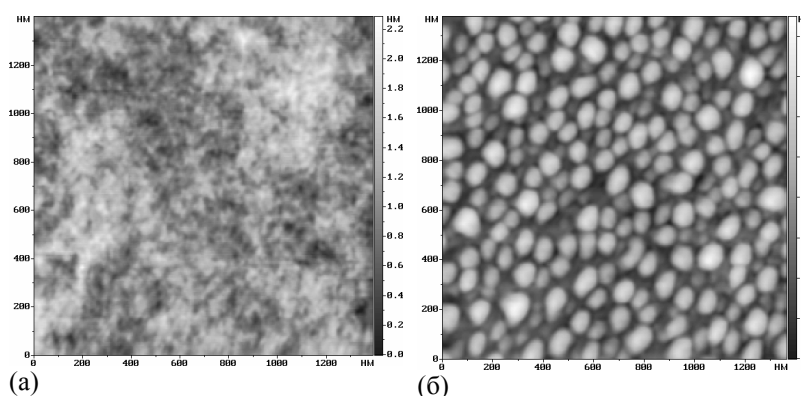


Рис. 1 АСМ-сканы плёнки ПММА: (а) исходная поверхность после нанесения на кремниевую подложку; (б) наноструктурированная поверхность, полученная в результате обработки исходной поверхности в кислородной ВЧ-плазме.

ло 12 Н/м, частота резонанса – 130.800 кГц. Радиус кончика зонда кантилевера не превышал 10 нм. Геометрические размеры особенностей определялись в ходе компьютерного распознавания рельефа, который выполнялся по методу особенность-ориентированного сканирования (ООС) [2].

Исходная плёнка полиметилметакрилата (молекулярная масса $8 \cdot 10^4$) толщиной около 0.8 мкм была нанесена центрифугированием на полированную поверхность Si(100) (Рис. 1а). Поскольку исходная плёнка ПММА представляет собой достаточно гладкую поверхность, лишённую каких-либо заметных особенностей, то её ВУФ-обработка не позволит выявить сглаживающего действия УФ-излучения. Поэтому исто-

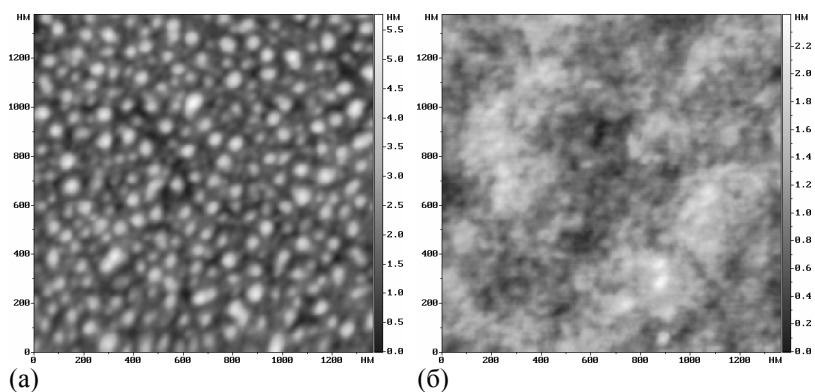


Рис. 2 АСМ-сканы наноструктурированной плёнки ПММА, облученной ВУФ при остаточном давлении воздуха в камере 2 Па. Продолжительность воздействия: (а) 2 мин; (б) 10 мин.

ходная плёнка ПММА была дополнительно наноструктурирована в кислородной высокочастотной (ВЧ) плазме (13.56 МГц) в течение 20 секунд.

В результате травления плёнки ПММА на поверхности образовались нанозёрна (Рис. 1б) с латеральными размерами около 66 нм, высотой около 1.8 нм и расстоянием между соседними нанозёрнами около 104 нм (средние значения). Количество нанозёрен, приходящихся на единицу поверхности, составило приблизительно 122 мкм^{-2} . Технология, используемая для наноструктурирования, обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов.

Образцы плёнок ПММА подвергались ВУФ-облучению продолжительностью 0.5, 1, 2, 5, 10 и 20 мин. Исследования проводили в вакууме при остаточном давлении воздуха 2 Па и 100 Па. На Рис. 2 показан рельеф наноструктурированной поверхности ПММА после воздействия ВУФ в течение 2 и 10 минут при остаточном давлении воздуха в рабочей камере 2 Па.

Энергия фотонов криптоновой лампы КрР-3 составляет около 10 эВ, этой энергии достаточно для возбуждения молекулы полимера и разрыва химических связей: С–С, С–Н, С–СН₂, С–О [1]. В ходе фотолиза образуются низкомолекулярные газообразные продукты: СО, СО₂, Н₂, Н₂О, СН₄; а также высокомолекулярные газообразные продукты, такие как: метилформиат НСООСН₃, формальдегид СН₂=О, метанол СН₃–ОН, метилметакрилат СН₂=С(СН₃)–СООСН₃ [1]. Кроме того, под действием ВУФ в плёнке происходят межмолекулярные сшивки [1]. Таким образом, наблюдаемый эффект сглаживания нанорельефа вакуумным ультрафиолетом возникает в результате совместного действия следующих процессов: фототравления полимера, переосаждения газообразных продуктов фотолиза и образования межмолекулярных сшивок.

В целом анализ полученных результатов показывает, что уже после 2 минут ВУФ-облучения хорошо заметно сглаживание особенностей наноструктурированной поверхности плёнки ПММА (сравни Рис. 2а с Рис. 1б). После 10 минут облучения величина средней шероховатости уменьшается в 2.6-3 раза, средний латеральный размер нанозерна уменьшается в 2 раза, а его средняя высота уменьшается в 15-18 раз. Таким образом, после 10 минут ВУФ-воздействия полученная поверхность по своим параметрам становится срав-

нимой с поверхностью исходной гладкой плёнки ПММА, нанесённой на центрифуге (сравни Рис. 2б с Рис. 1а).

На Рис. 3 показаны Фурье-спектры исследуемых поверхностей. Спектр пространственных частот наноструктурированной в кислородной плазме плёнки ПММА (Рис. 3б) однозначно указывает на наличие двумерной квазипериодической структуры поверхности. Извлечённый из спектра пространственный период $1/f_1=107 \text{ нм}$ хорошо согласуется со средним расстоянием между нанозёрнами. Обнаруженная квазипериодическая структура представляет собой параллельные цепочки нанозёрен. Сами нанозёрна, по видимому, являются глобулами полимера. В процессе последующей ВУФ-обработки частично упорядоченная наноструктура поверхности была полностью разрушена, что подтверждается соответствующими Фурье-спектрами (Рис. 3г).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 09-03-00051, 09-07-00446).

- [1] Валиев, К. А., Великов, Л. В., Дорофеев, Ю. И., Крамаренко, А. С., Скурат, В. Е., Тальрозе, В. Л., Поверхность. Физика, химия, механика, № 6, 86 (1985).
 [2] Lapshin, R. V., Nanotechnology, **15**, 1135 (2004).

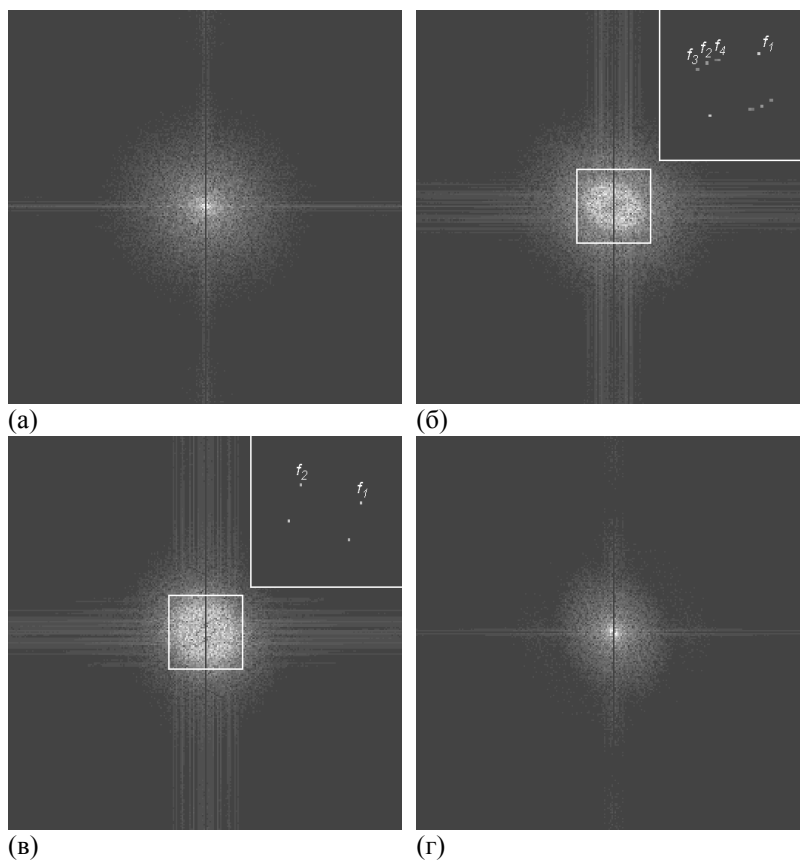


Рис. 3 Фурье-спектры поверхности: (а) исходной плёнки ПММА; (б) плёнки ПММА, наноструктурированной в кислородной плазме; (в) наноструктурированной плёнки ПММА после 2 мин обработки ВУФ при давлении 2 Па; (г) наноструктурированной плёнки ПММА после 10 мин обработки ВУФ при давлении 2 Па.