

УДК 544.52; 620.186; 532.613.2

СГЛАЖИВАНИЕ НАНОШЕРОХОВАТОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОМ

© 2010 г. Р. В. Лапшин^{1,2}, А. П. Алехин^{1,2}, А. Г. Кириленко¹, С. Л. Одинцов¹, В. А. Кротков¹

¹ГНЦ РФ, НИИ физических проблем имени Ф.В. Лукина, Зеленоград, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, Россия

Поступила в редакцию 04.06.2009 г.

Исследовалось сглаживание нанометрового масштаба неровностей пленки полиметилметакрилата (ПММА) вакуумным ультрафиолетом (ВУФ) с длиной волны $\lambda = 123.6$ нм. В ходе ВУФ-обработки варьировались продолжительность воздействия и остаточное давление воздуха в рабочей камере. В качестве облучаемой поверхности использовалась наноструктурированная поверхность пленки ПММА. Наноструктурирование поверхности получено обработкой в кислородной высокочастотной плазме исходной гладкой пленки ПММА, приготовленной центрифугированием. Степень воздействия ВУФ оценивалось по изменению морфологии и шероховатости рельефа наноструктурированной поверхности. Измерение рельефа поверхности пленки ПММА выполнено методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Выявление на АСМ-изображении морфологических особенностей поверхности и определение их основных геометрических параметров произведено методом виртуального особенность-ориентированного сканирования. В ходе детального изучения морфологии и фурье-спектров было обнаружено, что наноструктурированная поверхность пленки ПММА является частично упорядоченной. Разработанная методика ВУФ-сглаживания может использоваться при обработке электронных, УФ- и рентгеночувствительных ПММА-резистов, ПММА-элементов микроэлектромеханических устройств, биомедицинских ПММА-имплантантов, а также при аттестации нанотехнологических установок, в состав которых входят источники УФ-излучения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полиметилметакрилат (ПММА) находит широкое практическое применение в качестве электронного, УФ- и рентгеночувствительного резиста в микроэлектронике и наноэлектронике [1–3], термопластического материала в наноимпринтинге [4–7], конструкционного материала в микроканальных жидкостных устройствах [4, 8–12] и микроэлектромеханических системах (МЭМС) [6, 13], материала искусственных органов в трансплантологии [14].

Обработка ультрафиолетовым (УФ) излучением при низком давлении рабочего газа позволяет направленно изменять физико-химические свойства поверхности ПММА, не затрагивая при этом свойств материала полимера в объеме и не вызывая заметного нагрева полимера [15, 16]. В частности, с помощью УФ-обработки можно уменьшить толщину пленки и шероховатость поверхности ПММА в нанометровом диапазоне. Минимальный размер наноземента, изготовленного литографическими методами, в сильной степени зависит от толщины пленки и шероховатости поверхности ПММА-резиста [1–4]. Шероховатость в нанометровом диапазоне существенно влияет на работу трущихся элементов МЭМС, а также во многом определяет биосовместимые свойства поверхности имплантантов [14]. Таким образом, УФ-методы обработки, изменяющие шероховатость поверхности ПММА в наномет-

ровом диапазоне, представляют на сегодняшний день большой прикладной интерес.

Кроме того, для оценки рабочих характеристик технологического оборудования, предназначенного для фотостимулированной модификации поверхности полимеров в нанометровом диапазоне, требуются удобные в работе тест-объекты, поверхность которых содержит nanoособенности. В данной статье предложен простой в изготовлении, измерении и анализе тест-объект, представляющий собой поверхность ПММА, наноструктурированную в кислородной высокочастотной (ВЧ) плазме.

ОБОРУДОВАНИЕ, ОБРАЗЦЫ, ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Обработка ПММА вакуумным ультрафиолетовым (ВУФ) излучением проводилась на лабораторной установке модификации полимеров УМП-2. Установка разработана и изготовлена в Государственном научном центре РФ, НИИ физических проблем им. Ф.В. Лукина. Функциональная схема установки показана на рис. 1.

Применение криптоновых резонансных ламп в качестве источника УФ-излучения позволяет создавать недорогие и компактные устройства ВУФ-обработки. В установке УМП-2 используются две криптоновые лампы КрР-3 (ГОИ) с длиной волны излучения $\lambda = 123.6$ нм и интенсивностью около

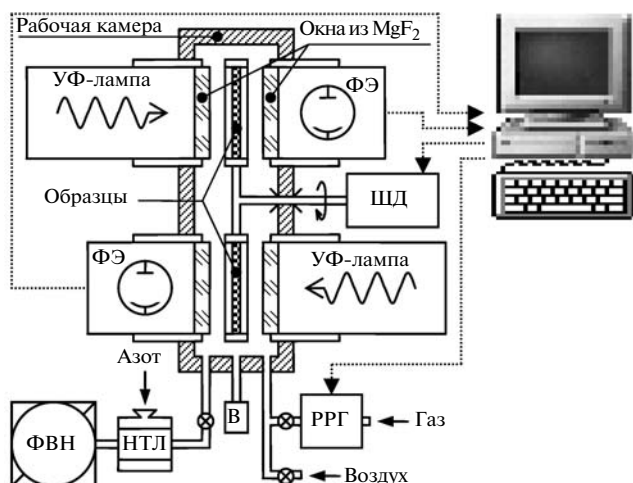


Рис. 1. Упрощенная функциональная схема установки УМП-2: ФЭ – фотоэлемент, ШД – шаговый двигатель, ФВН – форвакуумный насос, НТЛ – низкотемпературная ловушка, В – вакуумметр, РРГ – регулятор расхода газа. Расстояние между образцом и лампой регулируется в пределах 0.5–5.0 мм.

$6.6 \times 10^{-3} \text{ Дж см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Выходные окна ламп выполнены из дифторида магния (MgF_2), пропускающего излучение с длиной волны $\lambda < 150 \text{ нм}$. Расстояние между криптоновой лампой и образцом может устанавливаться в пределах от 0.5 до 5 мм. Поскольку установка УМП-2 предназначена для работы в низком вакууме (минимальное давление 2 Па), данное расстояние определяет эффективность воздействия ВУФ на обрабатываемую поверхность полимера. Чем оно меньше, тем выше интенсивность излучения, поглощаемого поверхностью.

Установка УМП-2 позволяет обрабатывать полимер с двух сторон. Закончив обработку одной стороны, поворотом держателя на 180° образцы меняются местами, после чего производится обработка другой стороны. Поскольку с течением времени интенсивность излучения криптоновой лампы уменьшается, то, для того чтобы обеспечить постоянную дозу облучения образца, необходимо периодически проводить коррекцию длительности экспонирования. С этой целью по команде от компьютера держатель образца поворачивается на 90° , после чего интенсивность излучения ламп измеряется нечувствительными к видимому свету фотоэлементами с фотокатадами из CuI и входными окнами из MgF_2 (ГОИ).

Объектом наших исследований являлась пленка полиметилметакрилата ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$)_n, нанесенная центрифугированием (частота вращения 1500 об./мин, продолжительность 2 мин) на полированную поверхность $\text{Si}(100)$ (КДБ-10). При проведении экспериментов использовался ПММА со средневязкостной молекулярной массой 7.7×10^4 . Толщина пленки определялась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 (ЛОМО) и составляла око-

ло 0.8 мкм. Исследования проводили в вакууме при остаточном давлении воздуха 2 и 100 Па. Образцы подвергались ВУФ-облучению продолжительностью 0.5, 1, 2, 5, 10 и 20 мин.

Энергия фотонов криптоновой лампы КрР-3 составляет около 10 эВ, этой энергии достаточно для возбуждения молекулы полимера и разрыва химических связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{O}$ [15]. В ходе фотолиза образуются метилформиат HCOOCH_3 , формальдегид $\text{CH}_2=\text{O}$, метанол CH_3-OH , метилметакрилат (ММА) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$, а также газообразные продукты, такие как CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 [15]. Кроме того, под действием ВУФ в пленке происходят межмолекулярные сшивки [15]. Таким образом, наблюдаемый эффект сглаживания нанорельефа вакуумным ультрафиолетом возникает в результате совместного действия следующих процессов: фототравления полимера, фотостимулированного окисления, частичного переосаждения материала, образования межмолекулярных сшивок, механической релаксации поверхности. Как будет показано ниже, степень сглаживания при фиксированной интенсивности излучения и остаточном давлении воздуха в рабочей камере в пределах 2–100 Па определяется, главным образом, временем обработки.

Поскольку исходная пленка ПММА (рис. 2а) имеет достаточно гладкую поверхность (средняя шероховатость $S = 1.1 \text{ нм}$, табл. 1; даже на площади в несколько квадратных миллиметров шероховатость поверхности может составлять несколько нанометров [17]), лишенную каких-либо заметных топографических особенностей, то ее ВУФ-обработка не позволит выявить сглаживающего действия УФ-излучения. Поэтому исходная пленка ПММА была наноструктурирована в неравновесной кислородной ВЧ-плазме в течение 20 с.

Наноструктурирование проводилось на установке плазмохимической обработки ПХО-100Т (Машиностроительный завод “Кварц”). Рабочая частота ВЧ-генератора – 13.56 МГц, возбуждение плазмы – индуктивное. Скорость напуска кислорода высокой степени очистки в реактивную камеру составляла около 30 л/ч, остаточное давление – 10–20 Па, мощность тлеющего разряда – 500 Вт. Сходные результаты были получены в кислородной ВЧ-плазме на установке плазмохимической обработки Плазма 600Т (НИИ полупроводникового машиностроения). Рабочая частота ВЧ-генератора – 13.56 МГц, возбуждение плазмы – емкостное. Обработка пленки производилась в течение 1 мин при остаточном давлении рабочего газа в камере около 40 Па, мощность тлеющего разряда составляла около 400 Вт, сеточный ток – 80 мА, анодный ток – 0.9 А.

В результате травления пленки ПММА на поверхности образовались нанозерна (рис. 2б) с латеральными размерами около 66 нм, высотой около 1.8 нм и расстоянием между соседними нанозернами около 104 нм (средние значения, табл. 2). Количество нанозерен, приходящихся на единицу по-

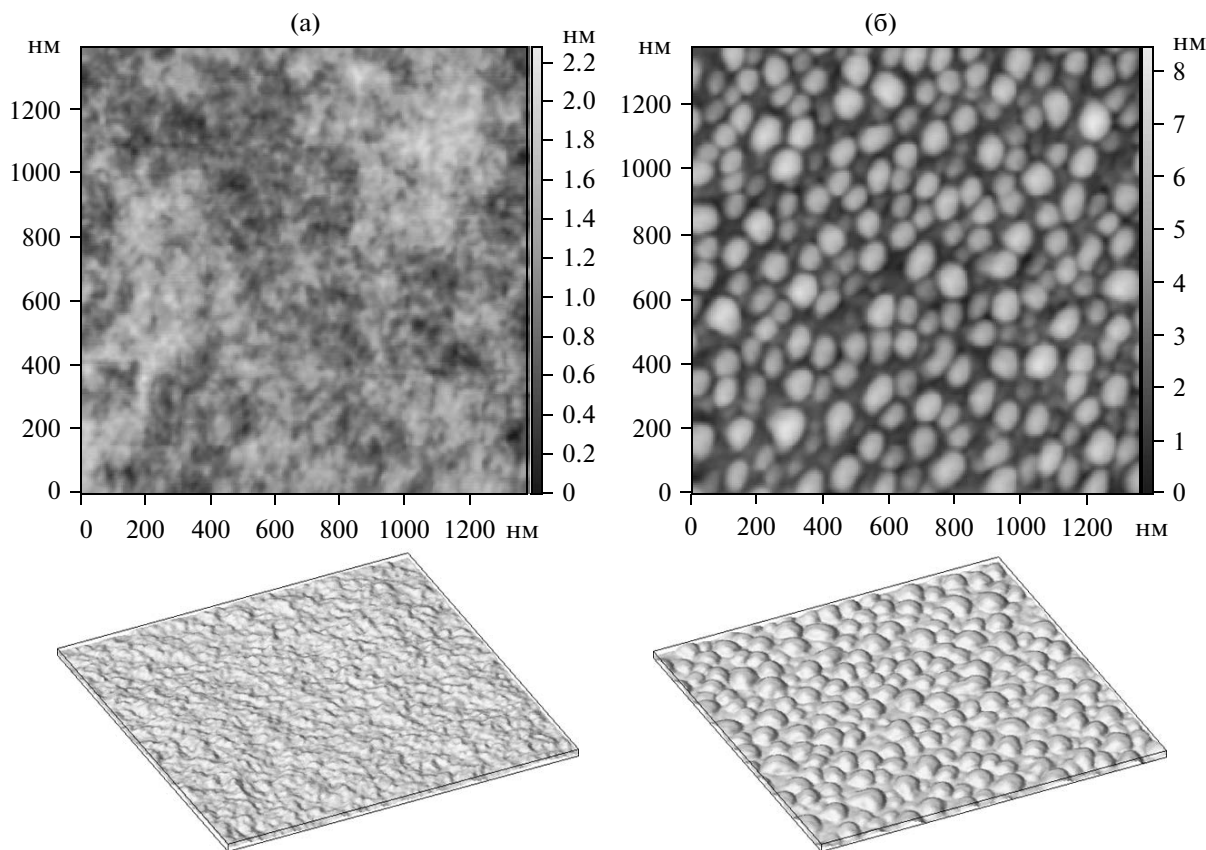


Рис. 2. АСМ-изображения пленки ПММА: а – исходная поверхность после нанесения на кремниевую подложку; б – наноструктурированная поверхность, полученная в результате обработки исходной поверхности в кислородной ВЧ-плазме.

верхности, составило приблизительно 122 мкм^{-2} . Технология, с помощью которой производилось наноструктурирование, обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов.

Так же, как и при обработке ВУФ, обработка полимера в кислородной ВЧ-плазме изменяет только тонкий приповерхностный слой толщиной 1–10 нм, не затрагивая материала полимера в объеме [17, 18]. Образование нанозерен можно объяснить локальными изменениями плотности пленки ПММА и, соответственно, разной скоростью травления [19]. Локальные изменения плотности связаны с наличием в большинстве полимеров неоднородностей – в первую очередь зерен (глобул) [20–23], ламелей [20, 23], а также клубков, пучков, узлов, перекручиваний, переплетений молекулярных цепей [23] и т. п.

Помимо изменения морфологии поверхности, в ходе обработки ПММА в кислородной плазме происходит существенная химическая модификация поверхности полимера. В частности, возникают полярные функциональные группы, а также карбонатная ($\text{O}_2\text{C}=\text{O}$) и свободная карбонильная ($\text{C}=\text{O}$) группы [17, 18]. Количество кислорода в приповерхностном слое значительно возрастает в первые секунды обработки, затем его рост замедляется, после

чего происходит сравнительно медленное проникновение кислорода в глубь материала [17].

Морфология поверхности пленки ПММА исследовалась методом сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проводились на приборе SolverTM P4 (НТ-МДТ) в режиме прерывистого контакта. Коэффициент упругости кремниевго кантилевера (НИИ физических проблем им. Ф.В. Лукина) составлял около 12 Н/м, частота резонанса – 130.800 кГц. Радиус r кончика зонда кантилевера не превышал 10 нм.

Чтобы исключить влияние разброса параметров кантилеверов на результаты сканирования, все измерения топографии поверхности были выполнены одним кантилевером. Кроме того, во всех измерениях задавались одни и те же параметры сканирования, в частности, всегда устанавливалась одна и та же сила, с которой зонд оказывает давление на поверхность. Сила, с которой кантилевер давит на мягкую поверхность полимера, является ключевым параметром, определяющим, будет ли в процессе измерений деформирован или даже поврежден изучаемый рельеф [23].

Анализ параметров шероховатости [24, 25, 19] и геометрических размеров особенностей поверхно-

Таблица 1. Параметры шероховатости исходной пленки ПММА и наноструктурированной пленки ПММА до и после ВУФ-обработки

Параметры	Исходная пленка ПММА	Наноструктурированная пленка ПММА	Наноструктурированная пленка ПММА после ВУФ-воздействия											
			2						100					
Остаточное давление воздуха, Па	–	–	2						100					
Продолжительность ВУФ-воздействия t , мин	0	0	0.5	1	2	5	10	20	0.5	1	2	5	10	20
Размах высот S_y , нм	2.2	8.6	9.3	7.0	5.8	4.2	2.4	2.4	7.7	7.5	7.4	5.6	2.7	2.3
Средняя шероховатость S , нм	1.1	3.4	2.9	3.0	1.9	2.0	1.1	1.2	2.4	2.8	2.5	2.1	1.3	1.1
Среднеквадратическая шероховатость S_a , нм	0.26	1.36	1.10	0.91	0.67	0.43	0.26	0.27	0.91	0.98	0.81	0.52	0.29	0.25

Таблица 2. Геометрические характеристики особенностей исходной пленки ПММА, наноструктурированной пленки ПММА до и после ВУФ-обработки. Второе значение диаметра соответствует нижней оценке

Параметры	Исходная пленка ПММА	Наноструктурированная пленка ПММА	Наноструктурированная пленка ПММА после ВУФ-воздействия											
			2						100					
Остаточное давление воздуха, Па	–	–	2						100					
Продолжительность ВУФ-воздействия t , мин	0	0	0.5	1	2	5	10	20	0.5	1	2	5	10	20
Количество особенностей n	424	214	320	278	275	320	314	395	202	214	243	192	225	335
Средний диаметр особенности D , нм	30.5, 29.4	65.9, 50.2	51.8, 32.6	52.4, 40.2	52.9, 41.6	30.7, 29.0	32.9, 32.0	29.7, 28.6	59.7, 44.0	58.2, 44.3	54.9, 41.8	49.4, 45.6	37.1, 36.1	32.9, 31.9
Средняя высота особенности h , нм	0.13	1.8	2.2	1.4	1.3	0.20	0.10	0.13	1.8	1.6	1.5	0.44	0.12	0.12
Среднее расстояние между особенностями d , нм	77.9	104.1	89.1	85.8	95.1	74.1	91.6	76.4	112.9	111.7	100.7	111.9	102.2	80.4

сти (нанозерен) пленки ПММА проводился на площади 1.4×1.4 мкм². Геометрические размеры особенностей определялись в ходе компьютерного распознавания рельефа, который выполнялся по методу особенность-ориентированное сканирование (ООС) в виртуальном режиме [26]. В отличие от существующих систем анализа особенностей, таких, например, как анализ зерен, в методе ООС для каждой особенности проводится локальная горизонтальная секущая плоскость, что позволяет более точно определять параметры особенностей.

В зависимости от времени ВУФ-обработки типичный размер выборки n составлял 200–400 особенностей. Геометрические размеры особенности представлены в латеральной плоскости средним значением диаметра D некоторой окружности, вписанной в видимое основание особенности, а в вертикальной плоскости – средней высотой h . Кроме этого вычислялось среднее расстояние между соседними особенностями d . Полученные данные приведены в табл. 2.

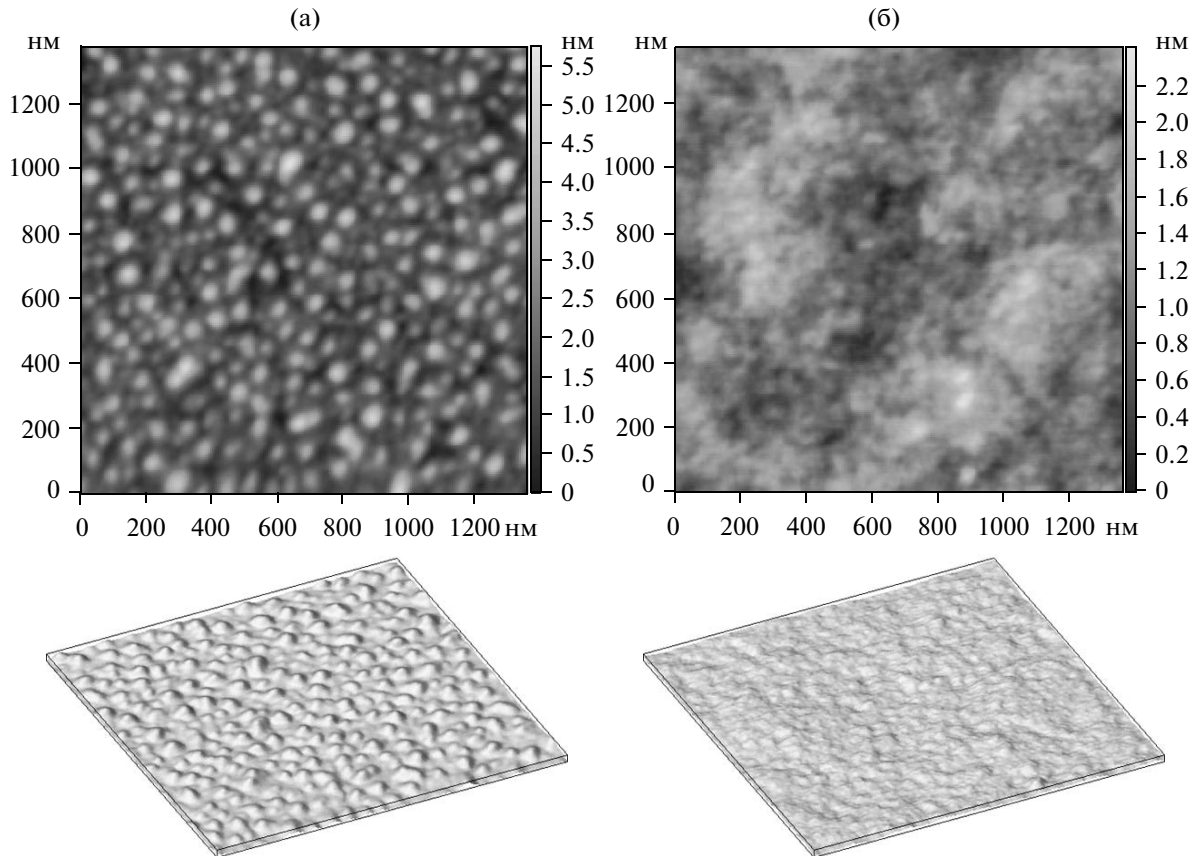


Рис. 3. АСМ-изображения наноструктурированной пленки ПММА, облученной ВУФ при остаточном давлении воздуха в камере 2 Па. Продолжительность воздействия: 2 мин (а); 10 мин (б).

Ввиду сравнимости размеров наблюдаемых особенностей с радиусом кривизны r кончика зонда АСМ необходимо принять во внимание возможное уширение латеральных размеров особенностей, в нашем случае – диаметра основания D особенности. Величина уширения оценивалась по формуле $\Delta D = 2\sqrt{2rh - h^2}$, полученной из простых геометрических соображений. При записи формулы предполагалось, что кончик зонда имеет форму шара, а боковая поверхность особенности представляет собой вертикальную стенку. В табл. 2 через запятую приведена нижняя оценка диаметра особенности, полученная после вычитания ΔD из D . Истинное же значение диаметра особенности находится где-то между измеренным значением D и его нижней оценкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3а, б показаны поверхности, полученные после 2 и 10 мин ВУФ-облучения наноструктурированной поверхности пленки ПММА при остаточном давлении воздуха в камере 2 Па. Здесь и ниже для образцов, обработанных при давлении 100 Па, изображения поверхностей не приводятся ввиду того, что они качественно сходны с изображениями

поверхностей пленок, обработанных при давлении 2 Па. Число точек, из которых состоят АСМ-изображения, равно 256×256 . В табл. 1 даны параметры шероховатости полученных пленок.

На рис. 4 данные табл. 1 представлены в виде графиков зависимости размаха высот S_y , средней шероховатости S и среднеквадратичной шероховатости S_a наноструктурированной поверхности ПММА от продолжительности t процесса ВУФ-обработки при давлении воздуха 2 Па и 100 Па. Через полученные экспериментальные точки методом наименьших квадратов проведены кривые регрессии. Здесь и ниже при проведении кривых использовалась локальная регрессия (loess), поскольку многочлен третьего порядка осциллировал в области больших времен; небольшой “трамплин” в конечной части кривых связан с особенностями вычисления локальной регрессии.

Сравнение параметров шероховатости образцов, обработанных при остаточном давлении 2 Па, с образцами, обработанными при остаточном давлении 100 Па, показывает, что в целом эти процессы ВУФ-обработки протекают примерно одинаково. В начале процесс облучения пленки ПММА при более высоком остаточном давлении воздуха 100 Па

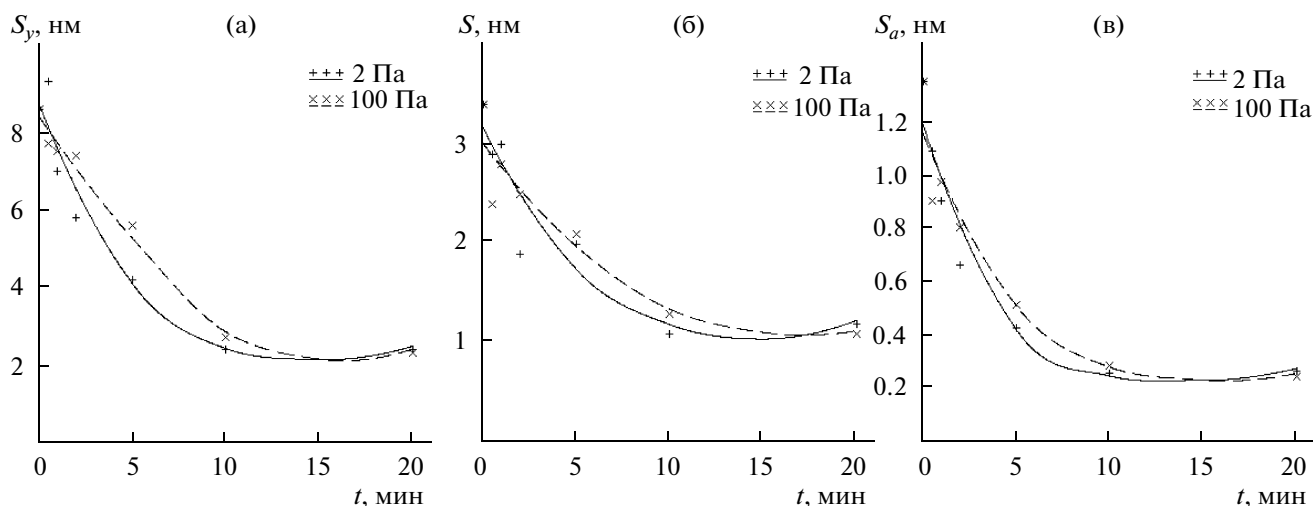


Рис. 4. Зависимость параметров шероховатости S_y (а), S (б) и S_a (в) наноструктурированной пленки ПММА от времени t ВУФ-обработки при давлении воздуха в рабочей камере 2 и 100 Па.

имеет меньшую скорость сглаживания и, соответственно, в меньшей степени изменяет наноструктурированную поверхность пленки ПММА (рис. 4). Малая скорость сглаживания, по-видимому, связана с дополнительным поглощением ВУФ-излучения. После примерно пяти минут обработки скорости выравниваются, после чего скорость сглаживания при давлении 2 Па уменьшается быстрее, чем при 100 Па. Здесь изменение скорости, вероятно, связано с изменением соотношения компонентов образующейся газовой смеси. Наконец, после 15 мин обработки скорости сглаживания обоих процессов уменьшаются до нуля, а полученная шероховатость выходит на тот же уровень, что и у исходной пленки. Таким образом, независимо от давления в рабочей камере после 15 мин ВУФ-обработки наступает состояние динамического равновесия, при котором процесс фототравления и процесс частичного пересадения уже не изменяют шероховатости поверхности.

На рис. 5 и 6 показаны результаты анализа поверхности пленки ПММА методом ООС. Применение ООС позволяет в автоматическом режиме находить особенности поверхности, в нашем случае — нанозерна, и определять их основные геометрические характеристики (табл. 2). Преимущество метода ООС заключается в том, что он позволяет обнаружить особенности там, где они почти не заметны глазу. Например, ООС в состоянии обнаружить особенности, имеющие небольшие латеральные размеры; особенности, слабо выступающие из поверхности (рис. 5а и 6б); особенности, обладающие сложной формой основания, а также особенности, расположенные на сильно развитом подстилающем рельефе.

На рис. 5в, г и рис. 6в, г приводятся изображения полученных поверхностей в схематическом виде,

что облегчает их анализ. В частности, использование схематического (модельного) представления позволяет лучше понять структуру поверхностей. Особенно полезно данное представление при анализе поверхностей (рис. 5а и 6б), которые состоят из большого числа мелких, слабо различимых особенностей.

По данным табл. 2 были построены графики зависимости числа нанозерен, их среднего диаметра и средней высоты, а также среднего расстояния между соседними нанозернами от продолжительности t ВУФ-облучения при давлении воздуха в рабочей камере 2 и 100 Па (рис. 7). В целом анализ полученных результатов показывает, что уже после двух минут ВУФ-облучения хорошо заметно сглаживание особенностей наноструктурированной поверхности пленки ПММА (рис. 3а, сравни с 2б). После 10 мин облучения величина средней шероховатости уменьшается в 2.6–3 раза (табл. 1, рис. 4), средний латеральный размер нанозерна уменьшается в 2 раза, а его средняя высота снижается в 15–18 раз (табл. 2, рис. 7б, в). Таким образом, после 10 мин ВУФ-воздействия полученная поверхность по своим параметрам становится сравнимой с поверхностью исходной гладкой пленки ПММА, нанесенной на центрифуге (рис. 3б, сравни с рис. 2а).

Сопоставление кривых на рис. 7а с кривыми на рис. 7г показывает, что при взаимодействии УФ-излучения с полимером в присутствии кислорода возникает новое явление — уменьшение среднего расстояния между особенностями поверхности — это два взаимно противоположных процесса. Отсюда можно заключить, что при ВУФ-обработке происходит пересадение газообразных продуктов фотолиза, поскольку травление пленки ПММА в кислородной плазме приводит к обратному результату — заметному уменьшению числа осо-

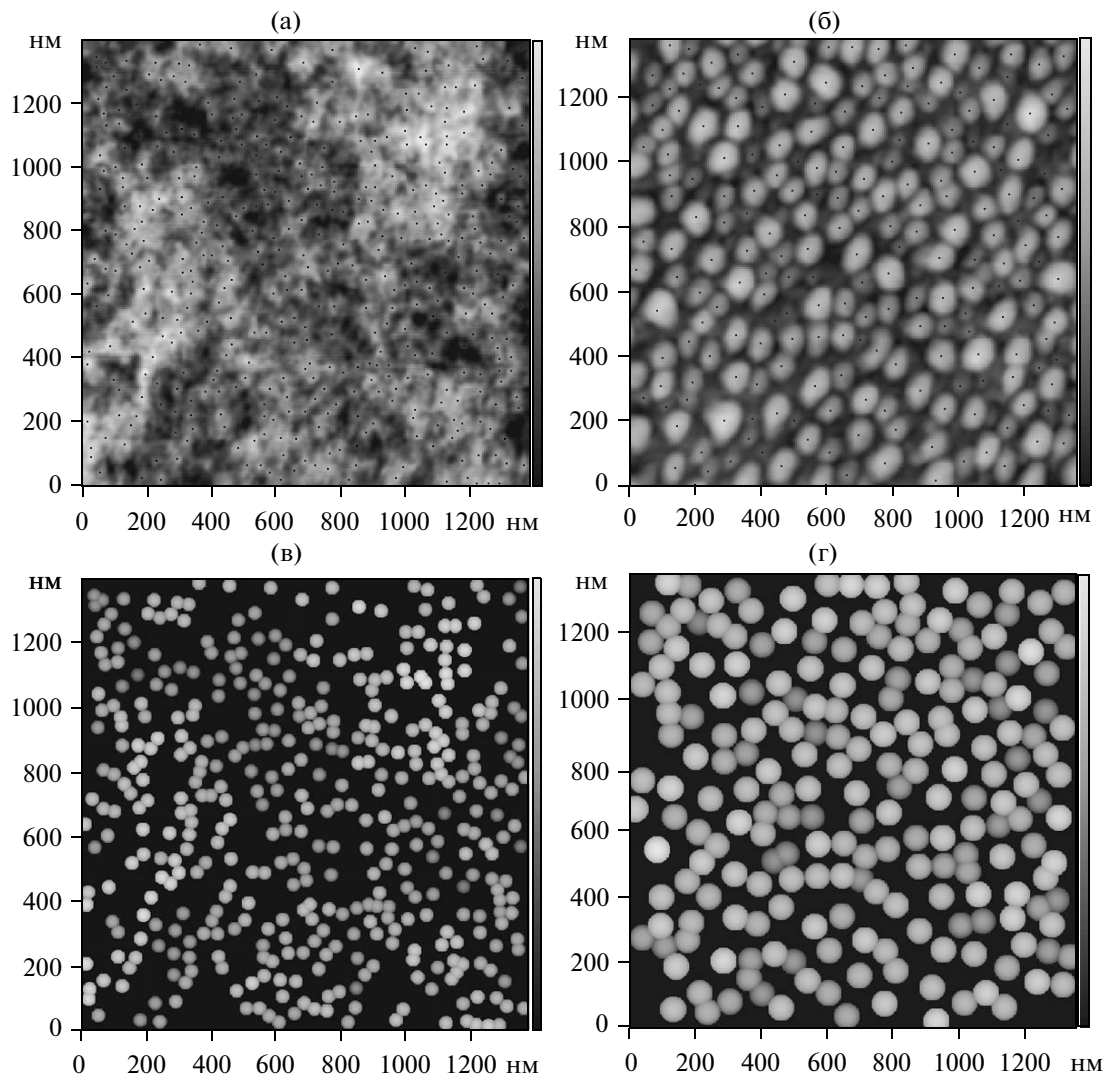


Рис. 5. Особенности поверхности, распознанные в ходе виртуального ООС на изображении исходной (а), наноструктурированной (б) пленки ПММА. Положение точки соответствует положению центра тяжести видимого основания распознанной особенности. Для реальных изображений поверхности (а), (б) построены их схематичные представления (в), (г), на которых особенности представлены полусферами.

бенностей и увеличению расстояния между ними (табл. 2).

Необходимо отметить, что экспериментальные значения, приведенные на рис. 7а и 7г, имеют сильный разброс. Это означает, что внутри выбранных временных интервалов действуют какие-то локальные подпроцессы. Таким образом, кривые регрессии в данном случае показывают лишь общий характер протекания достаточно сложного процесса ВУФ-обработки. Вот почему эти кривые, в отличие от остальных, после обработки пленки в течение 10–15 мин не выходят на горизонтальные участки насыщения.

Анализ изображений на рис. 5 и 6 позволяет среди хаотически разбросанных особенностей обнаружить последовательности, выстроенные в линейные

или немного искривленные цепочки [22]. Особенности, образующие данные структуры, имеют приблизительно одинаковые размеры и расположены примерно на одном расстоянии (35–80 нм) друг от друга. Цепочка может состоять из двух, трех, четырех и большего числа нанозерен. Указанные цепочки присутствуют как на исходной поверхности пленки ПММА, так и на пленках ПММА, обработанных в кислородной плазме и в ВУФ. Обнаруженные цепочки, по-видимому, являются частью структуры пленки полимера. Цепочки на исходной поверхности – короткие и ориентированы случайным образом. Возможно, наблюдаемые на исходной поверхности короткие цепочки являются частью более длинных цепочек, уходящих в объем материала.

Особенно четко обнаруженная структура видна на пленке, обработанной в кислородной плазме

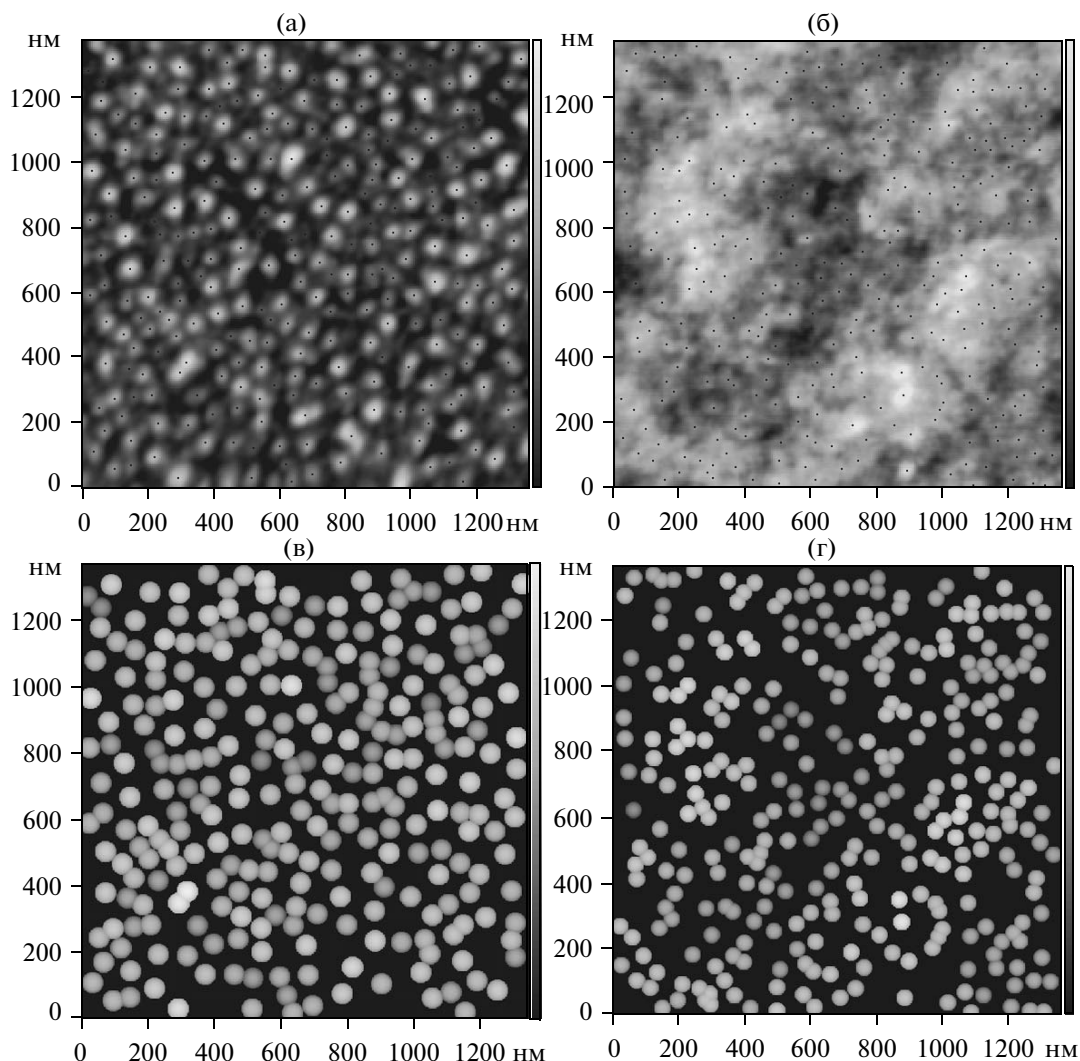


Рис. 6. Особенности поверхности, распознанные на изображении наноструктурированной пленки ПММА, подвергнутой при давлении 2 Па ВУФ-обработке в течение 2 мин (а), 10 мин (б); (в) и (г) – схематичные представления реальных изображений (а), (б) соответственно.

(рис. 5б). Здесь цепочки содержат большое число элементов приблизительно одинаковых размеров, расположенных на примерно одинаковом расстоянии друг от друга, цепочки имеют малую кривизну и ориентированы вдоль определенного направления. Можно различить два направления на поверхности, вдоль которых преимущественно выстраиваются элементы цепочек. Приблизительно эти направления проходят вдоль диагоналей приведенных изображений. Таким образом, наблюдаемые особенности и их взаимное расположение позволяют говорить об определенной степени двумерного упорядочения рассматриваемой поверхности [20].

Для подтверждения периодичности расположения особенностей пленки ПММА были получены фурье-спектры исследуемых поверхностей (рис. 8). Малоинформативная при анализе пространственных частот постоянная составляющая была отбро-

шена (численно постоянная составляющая соответствует средней шероховатости S , табл. 1). Частоты, образующие “крест” в центре спектров, связаны с самим методом фурье-преобразования (вызваны краевым эффектом), поэтому при анализе эти частоты следует просто игнорировать.

Данные рис. 8а говорят о том, что исходная пленка ПММА, полученная центрифугированием, не содержит четко выраженных пиков, которые могли бы быть ассоциированы с каким-либо упорядочением поверхности (одномерным или двумерным). Спектр содержит компоненты изображения на всех частотах с обычно наблюдаемой тенденцией уменьшения амплитуд гармонических составляющих по мере роста пространственной частоты.

На рис. 8б показан фурье-спектр поверхности пленки ПММА, наноструктурированной в кислородной плазме. Вставка на рис. 8б содержит только

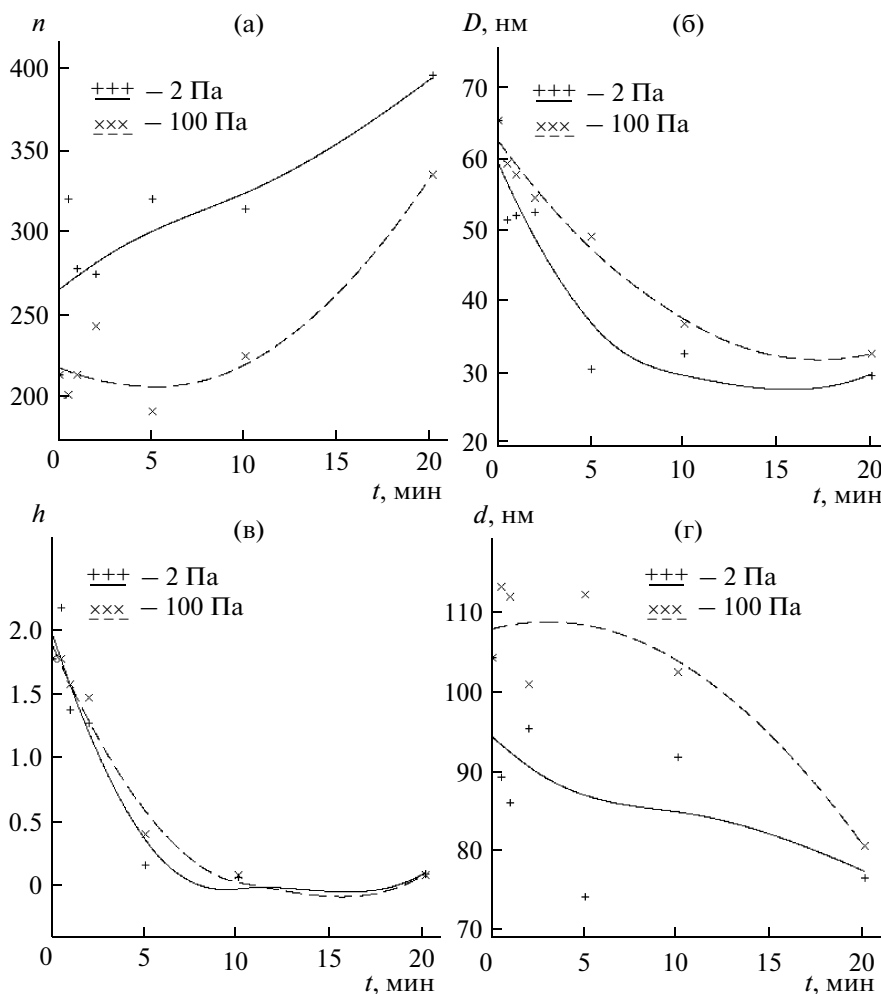


Рис. 7. Зависимость количества особенностей n (а), среднего диаметра основания D (б), средней высоты особенности h (в) и среднего расстояния d между соседними особенностями (г) наноструктурированной пленки ПММА от времени t ВУФ-обработки при давлении воздуха в рабочей камере 2 и 100 Па.

те пики, которые заметно отличаются от остальных. Таких пиков четыре. Найденным пикам соответствуют следующие пространственные частоты: $f_1 = 1/107.1 \text{ нм}^{-1}$, $f_2 = 1/120.0 \text{ нм}^{-1}$, $f_3 = 1/105.0 \text{ нм}^{-1}$, $f_4 = 1/145.5 \text{ нм}^{-1}$. Частоты приведены в порядке уменьшения их амплитуды (произвольные единицы): 27.1, 25.0, 23.9, 23.8 соответственно.

Другие гармоники в низкочастотной области спектра, где обычно сосредоточена основная информация об изображении, были отброшены как менее значимые для проводимого анализа. Четыре выделенные пика не сильно выдаются из спектра, так как при построении спектра использовалась нелинейная шкала (логарифмическая). Нелинейная шкала потребовалась для визуализации всего спектра, в частности для отображения отклика, связанного с высокими частотами.

Сразу следует отметить, что извлеченный из спектра пространственный период $1/f_1 = 107.1 \text{ нм}$ хорошо согласуется со средним расстоянием между

особенностями $d = 104.1 \text{ нм}$, который был определен в ходе виртуального ООС. Гармоническое колебание с частотой f_1 распространяется в направлении, составляющем угол 51.1° к оси x . Гармоническое колебание с частотой f_2 распространяется практически перпендикулярно (91.3°) колебанию с частотой f_1 . Оба этих факта подтверждают обнаруженную ранее ориентацию цепочек зерен вдоль диагоналей изображения (рис. 2б и 5б).

Направления распространения колебаний f_3 и f_4 составляют углы $+15.0^\circ$ и -25.5° соответственно к направлению колебаний на частоте f_2 , причем оба колебания имеют практически равную амплитуду. По-видимому, гармонические колебания f_3 и f_4 являются спутниками колебания f_2 , т. е. представляют собой некоторое отклонение от направления этого колебания. Обнаруженное отклонение, скорее всего, связано со строением макромолекулы ПММА и с особенностями ее взаимодействия с соседними макромолекулами. Таким образом, обнаружение частот

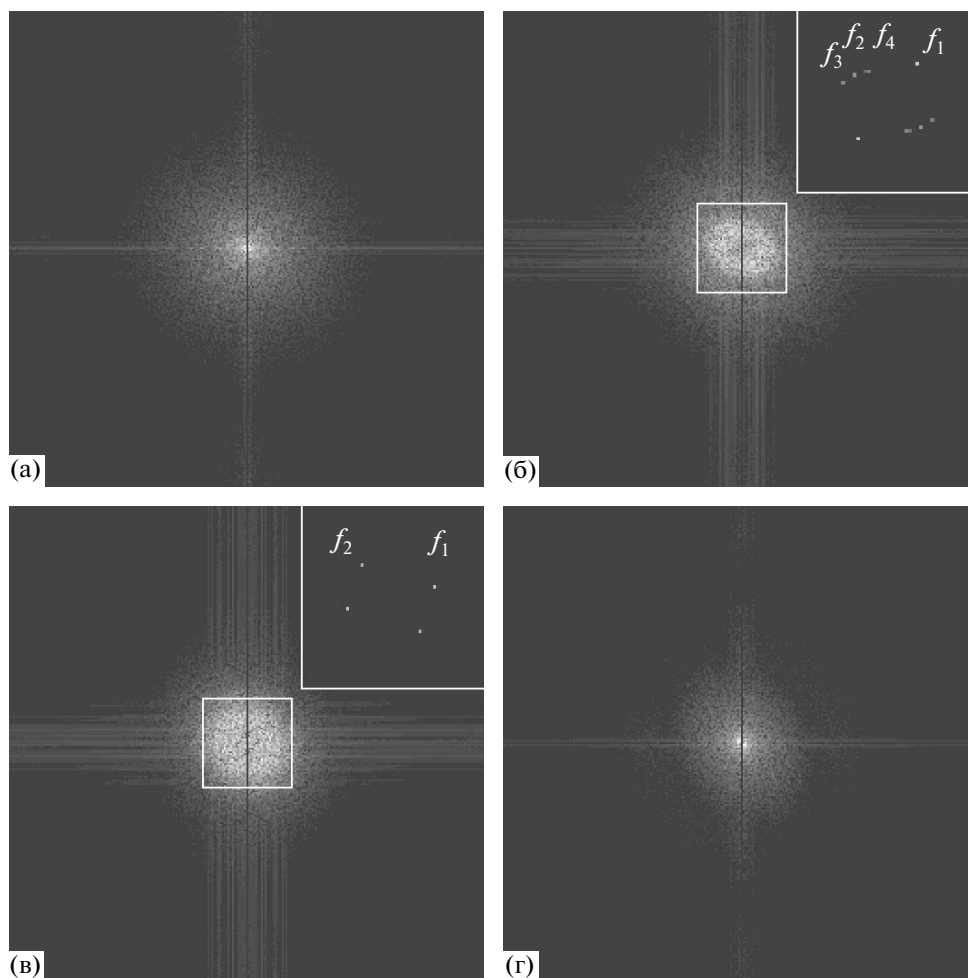


Рис. 8. Фурье-спектры поверхности: а – исходной пленки ПММА; б – пленки ПММА, наноструктурированной в кислородной плазме; в – наноструктурированной пленки ПММА после 2 мин обработки ВУФ при давлении 2 Па; г – наноструктурированной пленки ПММА после 10 мин обработки ВУФ при давлении 2 Па.

f_1 и f_2 непосредственно указывает на наличие у наноструктурированной поверхности пленки ПММА определенного двумерного порядка [20].

Часть спектра, заключенная внутри квадрата, имеет овальную форму, означающую, что в среднем наблюдаемое зерно в плоскости изображения также имеет форму овала. Причем длинная ось овала практически совпадает с направлением распространения гармоники f_3 , что соответствует приплюснутости зерен в этом направлении (рис. 2б и 5б). Наблюдаемый в центре спектра дефицит низких частот, обратная величина которых сравнима с размерами рассматриваемого изображения, указывает на то, что после травления ПММА в кислородной плазме поверхность в указанном масштабе стала более плоской, чем исходная, несмотря на образование зерен, вызвавших локальное четырехкратное увеличение перепада высот. Таким образом, процесс травления в глубину при наноструктурировании происходит на полях 0.3–1.4 мкм равномерно, неравномерность

травления проявляется только локально в виде образования зерна.

На рис. 8в показан фурье-спектр наноструктурированной поверхности пленки ПММА, обработанной ВУФ при давлении 2 Па в течение 2 мин. На спектре можно выделить две характерные частоты $f_1 = 1/110.3 \text{ нм}^{-1}$ и $f_2 = 1/113.8 \text{ нм}^{-1}$ с амплитудами 11.2 и 9.6 соответственно. Наличие частот f_1, f_2 показывает, что особенности поверхности все еще образуют двумерную, частично упорядоченную структуру. Частоты-спутники f_3, f_4 , наблюдавшиеся до ВУФ-обработки, исчезли, кроме того, амплитуды гармонических колебаний с частотами f_1, f_2 уменьшились в 2.5 раза. Частоты f_1, f_2 различаются на рис. 8в в меньшей степени, чем на рис. 8б, следовательно, во время ВУФ-обработки произошло некоторое выравнивание пространственной периодичности на выделенных направлениях.

Стоит обратить внимание также на то, что наблюдавшийся в предыдущем спектре дефицит низких частот оказался восполненным. Несмотря на

это, рельеф изображения не стал заметно менее плоским в масштабе сравнимом с размером скана по причине небольшой амплитуды этих низких частот. Увеличение количества высоких частот внутри области, отмеченной квадратом, указывает на уменьшение диаметра особенности. Спектр, заключенный внутри квадрата, уже не имеет форму овала, что говорит о том, что зерна в латеральном сечении стали круглыми.

На рис. 8г приведен фурье-спектр поверхности наноструктурированной пленки ПММА, подвергнутой ВУФ-обработке при давлении 2 Па в течение 10 мин. На спектре отсутствуют частоты, соответствующие какой-либо периодической структуре. В целом спектр отвечает спектру исходной пленки ПММА (рис. 8а), полученной центрифугированием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что с помощью обработки ВУФ с длиной волны излучения $\lambda = 123.6$ нм и интенсивностью порядка $7 \text{ мДж см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ возможно достаточно эффективно изменять толщину пленки и шероховатость поверхности ПММА в нанометровом диапазоне. В частности, воздействуя УФ на наноструктурированную поверхность ПММА со средней высотой особенностей 1.8 нм в течение 10 мин при остаточном давлении воздуха в рабочей камере 2–100 Па, можно получить шероховатость поверхности сравнимую с шероховатостью исходной гладкой пленки (средняя высота особенностей около 0.1 нм), нанесенной центрифугированием на полированную подложку.

Сглаживание наноструктурированной поверхности пленки ПММА в ходе ВУФ-обработки при низком давлении воздуха происходит в результате совместного действия двух противоположенных процессов – фотодиссоциации полимера и фотостимулированного окисления, с одной стороны, и частичного переосаждения и межмолекулярных сшивок – с другой [15]. Кроме того, происходит механическая релаксация поверхности пленки, стимулированная возникающими радиационными дефектами. Переосаждающиеся продукты фотолиты заполняют пространство между зернами наноструктурированной поверхности, подвергнутыми окислению и травлению. В результате рельеф поверхности пленки после ВУФ-обработки приближается к рельефу исходного образца с характерной для ПММА гладкой поверхностью, лишенной каких-либо заметных особенностей и структуры. Для ускорения процесса и лучшей воспроизводимости результатов подаваемый в камеру воздух может быть заменен на кислород высокой степени очистки.

Фурье-спектр пространственных частот наноструктурированной в кислородной плазме пленки ПММА однозначно указывает на наличие двумерной квазипериодической структуры, представляющей собой систему параллельных цепочек из на-

нозерен. Сами нанозерна, по-видимому, являются глобулами полимера. В процессе последующей ВУФ-обработки частично упорядоченная наноструктура поверхности была полностью разрушена, что подтверждается соответствующими фурье-спектрами.

В настоящее время проводятся исследования природы обнаруженного упорядочения. В частности, необходимо понять, образовались ли нанозерна и частично упорядоченная структура в процессе обработки пленки ПММА в кислородной плазме, либо они возникли в процессе полимеризации [20–22] и были просто “декорированы” на поверхности исходной пленки подвижными фрагментами полимера с более низкой молекулярной массой [22]. Кроме того, запланировано изучение связи между шероховатостью поверхности, процессами химической модификации поверхности в кислородной плазме и в ВУФ и ее гидрофобными свойствами [17, 19], что, в частности, важно при “настройке” параметров биосовместимости поверхностей ПММА-имплантантов [14].

Наноструктурированная поверхность ПММА-резиста, экспонированная в ходе электронной, УФ- или рентгеновской литографии, может использоваться после проявления в качестве маски при создании частично упорядоченных паттернов из наноточек, наностолбиков, нанопор и т. п. [20, 21]. Маска возникает здесь в результате того, что под действием пучка электронов, УФ- или рентгеновского излучения степень полимеризации резиста в нанозернах будет отличаться от степени полимеризации резиста между нанозернами, соответственно, будет отличаться растворимость резиста в этих местах.

Пленка ПММА, наноструктурированная в кислородной плазме, может также найти применение в качестве тестовой поверхности при оценке работы нанотехнологического оборудования, в состав которого входят источники УФ-излучения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 05-03-32394, № 10-07-00173, № 10-03-00792). Авторы признательны А.В. Новожилову за изготовление пленки ПММА и В.К. Белому за обработку пленки ПММА в кислородной плазме, С.А. Булгаковой за критическое прочтение рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solak H.H. // J. Phys. D. 2006. V. 39. P. R171.
2. Dubois E., Bubbendorff J.-L. // Solid-State Electron. 1999. V. 43. P. 1085.
3. Hartwich J., Dreeskornfeld L., Heisig V. et al. // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. P. S685.
4. Guo L.J. // J. Phys. D. 2004. V. 37. P. R123.
5. Zhang F., Low H.Y. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 1884.
6. Kim K.-S., Ando Y., Kim K.-W. // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 105701. 8 p.

7. Guo Y., Liu G., Xiong Y., Tian Y. // J. Micromech. Microeng. 2007. V. 17. P. 9.
8. Li J.M., Liu C., Dai X.D. et al. // J. Micromech. Microeng. 2008. V. 18. № 095021. 7 p.
9. Haiducu M., Rahbar M., Foulds I.G. et al. // J. Micromech. Microeng. 2008. V. 18. № 115029. 7 p.
10. Пельтек С.Е., Горячкова Т.Н., Попик В.М. и др. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 9–10. С. 136.
11. Li S.W., Xu J.H., Wang Y.J. et al. // J. Micromech. Microeng. 2009. V. 19. № 015035. 6 p.
12. Vlachopoulou M.E., Tserepi A., Pavli P. et al. // J. Micromech. Microeng. 2009. V. 19. № 015007. 6 p.
13. Nisar A., Afzulpurkar N., Mahaisavariya B., Tuantranont A. // Sensors & Transducers. 2008. V. 94. P. 176.
14. Gomathi N., Sureshkumar A., Neogi S. // Current Science. 2008. V. 94. P. 1478.
15. Валиев К.А., Великов Л.В., Дорофеев Ю.И. и др. // Поверхность. 1985. № 6. С. 86.
16. Peth C., Barkusky F., Mann K. // J. Phys. D. 2008. V. 41. № 105202. 6 p.
17. Chai J., Lu F., Li B., Kwok D.Y. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 10919.
18. Lim H., Lee Y., Han S. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. V. 19. P. 1490.
19. Vourdas N., Tserepi A., Gogolides E. // Nanotechnology. 2007. V. 18. № 125304. 7 p.
20. Yoshida S., Ono T., Esashi M. // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 475302. 9 p.
21. Singh D.K., Krotkov R.V., Xiang H. et al. // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 245305. 6 p.
22. Choi J.H., Adams S.M., Ragan R. // Nanotechnology. 2009. V. 20. № 065301. 6 p.
23. Magonov S., Godovsky Y. // Am. Lab. 1999. V. 31. P. 52.
24. Jorgensen J.F., Carneiro K., Madsen L.L. // Nanotechnology. 1993. V. 4. P. 152.
25. Рудзит Я.А., Плуталов В.Н. // Основы метрологии, точность и надежность в приборостроении. М.: Машиностроение, 1991. 304 с.
26. Lapshin R. V. // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. 1135. (www.niifp.ru/staff/lapshin/).

Vacuum Ultraviolet Smoothing of Nanometer-Scale Asperities of Poly(methyl methacrylate) Surface

R. V. Lapshin, A. P. Alekhin, A. G. Kirilenko, S. L. Odintsov, and V. A. Krotkov

Smoothing of nanometer-scale asperities of poly(methyl methacrylate) (PMMA) film by using vacuum ultraviolet (VUV) with wavelength $\lambda = 123.6$ nm is investigated. During the VUV-treatment, an exposure time and a residual air pressure in the working chamber are varied. A nanostructured surface of PMMA film is used as a sample to be exposed. The nanostructured surface is obtained by treating the initial spin-coated smooth PMMA film in oxygen radio-frequency plasma. The conclusion regarding to degree of VUV-exposure is based on the changes fixed in topography morphology and roughness of the nanostructured surface. Surface topography of the PMMA film is measured by the atomic-force microscopy (AFM). Recognition of morphological surface features and determination of their main geometrical characteristics on the AFM-images are performed by using the method of virtual feature-oriented scanning. The detailed investigation of morphology and Fourier spectra shows that the nanostructured surface of PMMA film is partially ordered. The VUV-smoothing method developed can be used for treatment of electron-beam, UV or X-ray sensitive PMMA-resists, PMMA-elements of microelectromechanical systems, biomedical PMMA-implants, and for validation of nanotechnological equipment having UV-sources.