

03;11;12

## Приповерхностный тонкий слой в полимерной пленке

© В.И. Тригуб, А.В. Плотнов, А.Н. Киселев

Нижегородский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 13 марта 2001 г.

В окончательной редакции 7 августа 2001 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований тонкого приповерхностного слоя пленки резиста на основе полиметилметакрилата методами атомно-силовой микроскопии. На основе полученной микрофотографии оценена толщина приповерхностного слоя и показано, что его плотность выше плотности основной массы пленки.

Из теории Гиббса известно, что на границе раздела жидкой и газовой фаз, в приповерхностном тонком слое жидкости присутствует избыток свободной энергии [1,2]. При формировании тонких полимерных пленок избыток свободной энергии должен, в свою очередь, расходоваться на образование тонкого полимерного приповерхностного слоя [3,4]. Действительно, равнодействующая сил взаимодействия поверхностных молекул полимерной жидкости направлена в глубь массы этой жидкости, создавая молекулярное давление. При термообработке полимерной пленки это давление вызывает сближение молекул на расстояние, достаточное для образования межмолекулярных сшивок [5]. Под действием молекулярного давления процесс полимеризации проходит только в приповерхностном слое толщиной от десятых долей нанометра до нескольких десятков нанометров в зависимости от химического состава полимера, поскольку в глубине жидкой фазы среднее во времени значение равнодействующих сил взаимодействия молекулы с окружающими ее молекулами равно нулю вследствие симметрии силового поля.

Наличие тонкого приповерхностного слоя в пленке резиста (на основе полимера) приводит к появлению барьерного эффекта, препятствующего процессу диффузии растворителя из пленки резиста при термообработке [4]. Присутствие в полимерной пленке приповерхностного слоя косвенно подтверждается в работе [5]. В этой работе показано, что продолжительность полного удаления растворителя из

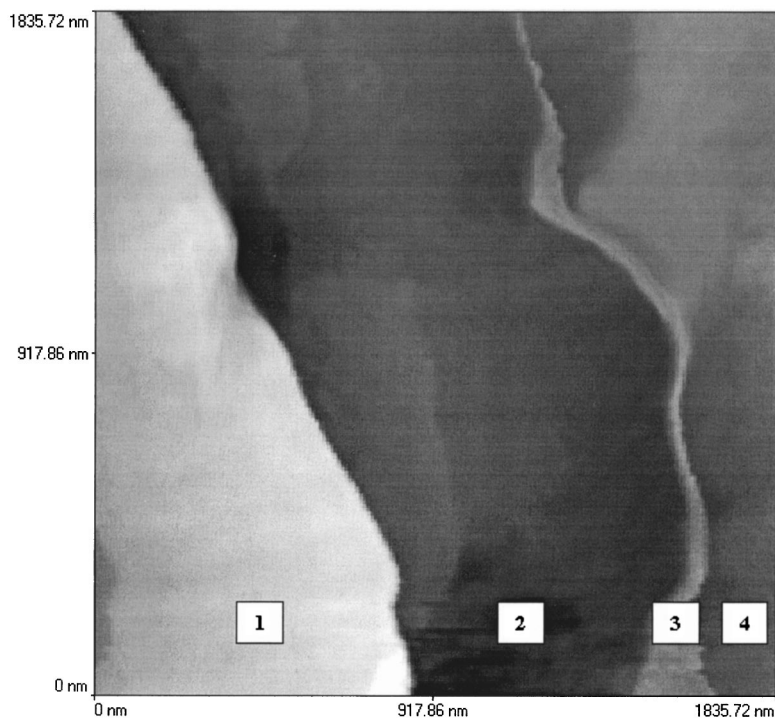
пленки резиста зависит от метода сушки. Из-за быстрого нагрева резиста при инфракрасной (ИК) сушке приповерхностный слой формируется значительно тоньше, чем при обработке в термосушильном шкафу. Это приводит к более быстрому достижению максимума скорости испарения растворителя из резиста при ИК сушке, чем при сушке в термосушильном шкафу. Наличие тонкого приповерхностного слоя также подтверждается экспериментами, приведенными в работе [6]. В этой работе выявлена периодическая зависимость изменения толщины пленок сополимеров на основе метилметакрилата и метакриловой кислоты в процессе их нагрева при постоянной температуре. Периодическое изменение толщины сополимерных пленок, при их термообработке, возможно только при наличии тонкого приповерхностного слоя [7]. Однако экспериментальные методы определения толщины тонкого приповерхностного слоя полимерных пленок до сих пор не проводились из-за ее малой величины.

В настоящей работе изучался тонкий приповерхностный слой в пленке позитивного электронорезиста, сформированной на кремниевой подложке КДБ-4 методом центрифугирования из 4.5% раствора полиметилметакрилата (ПММА) в диглиме с молекулярной массой  $M = 638400$ , модифицированного органогидриддисиланом [8]. Вязкость электронорезиста составляла 46.7 cSt, а скорость вращения подложки при центрифугировании 850 rot/min. После центрифугирования пленка резиста подвергалась термообработке при температуре 170°C в термосушильном шкафу в атмосфере воздуха в течение 30 мин. После термообработки толщина резиста составляла около 1.0  $\mu\text{m}$  (см. рисунок). Микрозондовые исследования тонкого приповерхностного слоя выполнялись на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Topometrix-TMX-2100. Исследования проводились на воздухе в контактном режиме методом измерения сил трения. В этом методе исследуются силы трения между поверхностью и скользящим над ней зондом. В процессе сканирования на зонд действует сила трения со стороны поверхности образца

$$F = \mu N, \quad (1)$$

где  $N$  — сила реакции, действующая на зонд со стороны образца,  $\mu$  — локальный коэффициент трения.

Участки с большим коэффициентом трения на АСМ-изображении выглядят светлыми, а с меньшим — темными. Необходимо подчеркнуть, что значения локального коэффициента трения  $\mu$  в (1) могут



АСМ-изображение разлома поверхности: 1 — кремний, 2 — ПММА, 3 — тонкий приповерхностный слой ПММА, 4 — ФП-383.

существенно отличаться от известных значений коэффициентов сухого трения различных материалов, приведенных в справочниках, вследствие принципиально различных механизмов сухого трения поверхностей макроскопических тел и взаимодействия зонда с образцом. В первом случае существенную роль в возникновении силы трения играет зацепление микроскопических неровностей на поверхности. Во втором случае размер области контакта зонда с поверхностью составляет в зависимости от прижимающей силы  $N$  0.1–1 nm, т.е. намного меньше обычного размера неровностей. Локальный коэффициент трения прямо пропорционален плотности материала, поэтому более светлым участкам на АСМ-изображении (см. рисунок) соответствуют более плотные области.

Поиск приповерхностного слоя осуществлялся при изучении разлома кремниевой подложки с нанесенным на ее поверхность резистом. Разлом производили при температуре жидкого азота, по известной методике [9]. Низкая температура позволяет предохранить кромку резиста от пластической деформации при разламывании. Однако исследование сечения торцов на краю образца в атомно-силовом микроскопе невозможно из-за скачка силового поля [10]. Чтобы устранить нежелательный эффект, поверх пленки ПММА методом центрифугирования наносили пленку фоторезиста ФП-383 при скорости вращения подложки 550 rot/min. Резист ФП-383, представляющий собой раствор светочувствительного продукта (нафтохинондиазида) и новолачной смолы в диоксане [11], после центрифугирования подвергался термообработке в термосушильном шкафу при температуре 70°C в течение 20 минут. Толщина сформированной пленки резиста ФП-383 составила 7.2  $\mu\text{m}$ . АСМ-изображение разлома кремниевой подложки с двойным резистивным покрытием представлено на рисунке. Как видно из рисунка, толщина приповерхностного слоя резиста ПММА вдоль границы излома составляет от 14.1 до 70.5 nm.

#### **Выводы**

1. При формировании резистивной пленки из раствора ПММА в диглиме методом центрифугирования с последующей термообработкой при 170°C в пленке образуется тонкий приповерхностный слой.
2. Плотность тонкого приповерхностного слоя выше плотности основной полимерной массы (см. рисунок).
3. Приповерхностный тонкий слой пленки ПММА имеет разброс по толщине от 14.1 до 70.5 nm.

#### **Список литературы**

- [1] *Компанеец А.С.* Теоретическая физика. М.: ГИТТЛ, 1957. 563 с.
- [2] *Гугенгейм Е.А.* Современная термодинамика. Л.: Госхимиздат, 1941. 183 с.
- [3] *Тригуб В.И., Болдыревский П.Б.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 23. С. 91–94.
- [4] *Тригуб В.И., Гольденберг Г.Л.* // Известия вузов. Материалы электронной техники. 1988. № 4. С. 41–43.
- [5] *Лаврищев В.П., Прохоров Ю.И., Хорина З.И.* // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. 1975. В. 1. С. 86–92.

- [6] Тригуб В.И., Плотнов А.В., Быкова И.Н. и др. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. В. 8. С. 1353–1356.
- [7] Тригуб В.И., Плотнов А.В., Потатина Н.А. // Труды седьмой Международной научно-технической конференции "Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники" ПЭМ-2000. Таганрог, 2000. Ч. 1. С. 71–73.
- [8] Булгакова С.А., Семчиков Ю.Д., Семенов В.В. и др. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1995. Т. 37. № 4. С. 706–708.
- [9] Введение в интегральную оптику / Под ред. М. Барноски. М.: Мир, 1977. 430 с.
- [10] Moiseev Yu.N., Mostepanenko V.M., Panov V.I. et al. // Phys. Lett. 1988. A132. P. 354.
- [11] Курносков А.И. Материалы для полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. М.: Высш. шк., 1980. 327 с.