

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РОСТА ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ССМ

А. А. Рогачев

Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель, Беларусь

Сканирующая силовая микроскопия (ССМ) является уникальным средством исследования поверхностей различной физической природы, в том числе и вакуумных полимерных покрытий. Одним из достоинств этого метода состоит в том, что получаемые данные представлены в цифровом виде. Регистрируемые массивы данных сканирования позволяют вычислить разнообразные размерные характеристики поверхности, позволяющие наиболее полно описать протекающие структурные изменения.

Для анализа получаемых данных применяется различное программное обеспечение, поставляемое, как правило, вместе с измерительными комплексами, недоступное для остальных пользователей и решающее ограниченный круг задач. Расширить возможности анализа полученных данных позволяют различные математические пакеты, в частности MATHCAD.

В данной работе предложена методика исследования поверхности тонких полимерных вакуумных покрытий, позволяющая математически описать особенности их роста. Расчетная часть методики реализована в среде MATHCAD.

Методики и основные подходы по анализу размерных характеристик покрытий. Исследования морфологии поверхности пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием измерительного комплекса "НАНОТОП-203", разработанного в ИММС им. Белого. Сканирование производилось в режиме "tapping mode". Площадь сканирования составляла 12.6×12.6 мкм². Покрытие ПТФЭ наносилось из активной газовой фазы, получаемой электронно-лучевым диспергированием исходного полимера в вакууме по методике, приведенной в работе [1]. В качестве подложек использовались пластины монокристалла кремния, обработанные растворителем Р-646. Контроль количества осажденного ПТФЭ на подложки осуществлялся при помощи специального приспособления с управляемой заслонкой. Скорость роста покрытия во время нанесения определялась кварцевым измерителем толщины (КИТ), по стандартной методике.

Для построения распределения оснований кластеров по размеру использовался метод маркировки [2], реализованный в среде MATHCAD 7. Алгоритм позволяет присвоить каждой отдельной ячейки номер того кластера, к которому она принадлежит. В результате каждый изолированный кластер имеет свою метку, в виде простого числа. Маркировка кластеров позволяет в дальнейшем проводить различные математические расчеты по оценке их геометрических характеристик, узнать площадь отдельной ячейки, положение относительно краев изображения, осуществлять фрактальный анализ поверхности. В частности, нами рассчитывалось распределение кластеров по их площади, причем благодаря маркировки кластеров мы не учитывали кластеры, прилегающие к краю изображения, и размером менее некоторого значения. Наглядное изображение этапов работы алгоритма представлено на рисунке 1.

Метод маркировки кластеров может с успехом применяться для расчета фрактальной размерности поверхности с целью оценки ее изрезанности. Расчет фрактальной размерности проводился методом область-периметр.

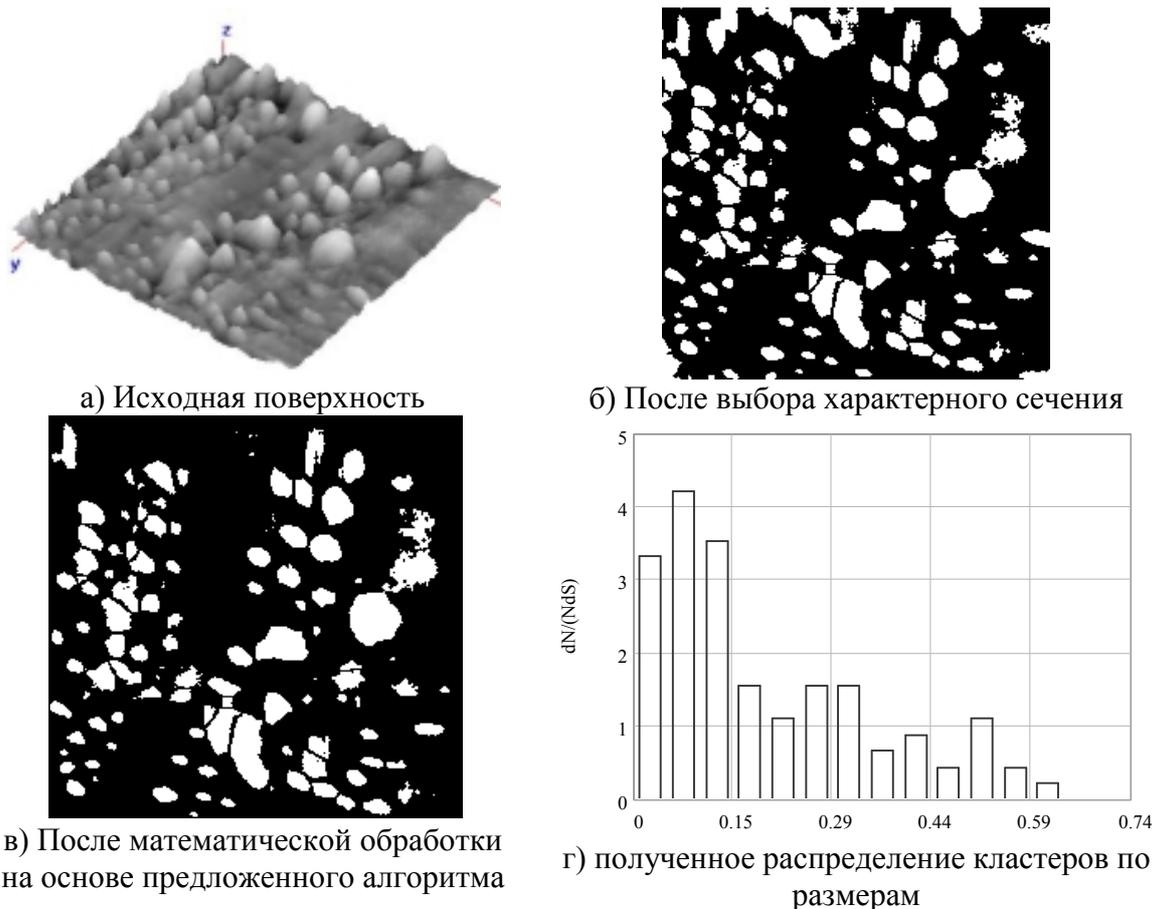


Рисунок 1 – Пояснительные рисунки к алгоритму

Этот метод основан на наличии корреляционной связи между периметром и площадью:

$$P \sim S^{(D_f-1)/2} \quad (1)$$

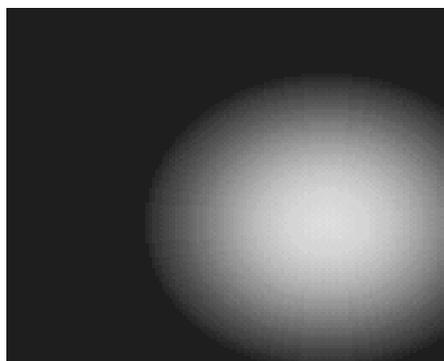
Этот метод проверялся рядом исследователей для поверхностей различной физической природы [3]. Суть метода состоит в том, чтобы для каждой плоскости горизонтального сечения рельефа поверхности подсчитать число точек составляющих периметр и площадь островков. Фрактальный размер D_f рассчитывался как тангенс угла наклона среднеквадратической линии регрессии для функции $\ln(P) = \ln(f(S))$. Погрешность измерения D_f оценивалась согласно выражению

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (B + K \cdot X_i)]^2}{n-2}} \quad (2)$$

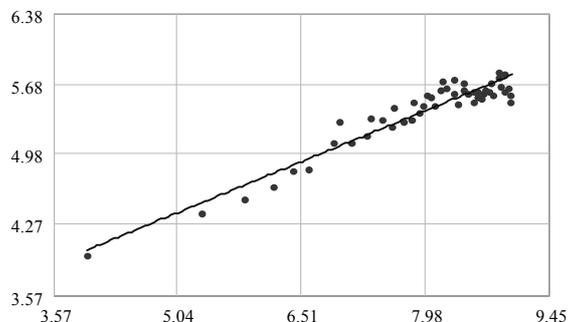
где Y_i – значение логарифма всех периметров сечения; B – параметр регрессионной прямой; K – тангенс угла наклона регрессионной прямой; X_i – значение логарифма всех площадей сечения; n – число рассматриваемых уровней.

Использование метода маркировки кластеров, позволяло не учитывать островки, примыкающие к краю изображения, а также островки меньше некоторой выбранной площади. Преимущества данного подхода наглядно можно показать на следующем примере. Пусть на поверхности расположена сфера, радиусом R часть которой выходит за границы изображения (рисунок 2.а). Аналитический расчет фрактальной размерности на основании уравнения (1) дает значение равное $D_f=2$. Расчет

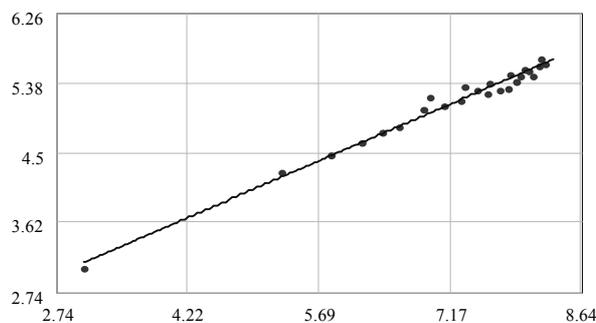
фрактальной размерности, используя метод область-периметр без маркировки кластеров приводит к значению $D_f=1,69$ $\Delta=0.113$ (рисунок 2.б). При использовании метода маркировки кластеров, позволяющего не учитывать краевые кластеры и кластеры менее 10 пикселей, расчетное значение составило $D_f=1.97$ $\Delta=0.073$ (рисунок 2.в), что значительно ближе к аналитическому значению.



а) тестовое изображение



$$D_f=1.69, \Delta= 0.113$$

б) график расчета D_f методом область-периметр

$$D_f=1.97, \Delta= 0.073$$

в) график расчета D_f с применением алгоритма кластерной маркировки.Рисунок 2 – Тестовый расчет фрактальной размерности D_f

Результаты эксперимента и их обсуждение. В случае формирования покрытий из продуктов диспергирования ПТФЭ на поверхности кремния, обработанной растворителем, микрочастицы полимерной фазы характеризуются высокой поверхностной неоднородностью. Имеются поверхностные участки, на которых уже на начальных стадиях образуются достаточно большие по размеру частицы (рисунок 3.а). Так, например, при эффективной толщине слоя 3.8 нм на таких участках растущие частицы имеют куполоподобную форму с площадью основания до $0,6 \text{ мкм}^2$ и высотой до 20 нм. Вместе с тем на поверхности обнаруживаются также зоны, в пределах которых при этих условиях микрочастицы практически отсутствуют. Данный результат, согласуется с данными, приведенными в [4], и свидетельствует, во-первых, о высокой подвижности адсорбированных молекулярных фрагментов по поверхности и преимущественно островковом росте ядер полимеризации.

Во – вторых, можно сделать вывод о неприменимости представлений об аэрозольном механизме образования летучих продуктов диспергирования при данных условиях и режимах. Характер полученных распределений указывает на активно протекающие процессы массопереноса, приводящие к образованию кластеров площадью 0.1, 0.3, и 0.5 мкм^2 (рисунок 3.б). Расчет фрактальной размерности для данных снимков показал, что образованные кластеры имеют довольно развитую

поверхность. В частности было установлено, что кластеры на рисунке 3.б имеют несколько более изрезанную поверхность ($D_f = 2.764$, $\Delta = 0.066$), чем на рисунке 3.в ($D_f = 2.686$, $\Delta = 0.069$), хотя это различие не сильно выражено.

При условии постоянства параметров падающего потока и случайном распределении активных центров по поверхности, наиболее вероятен экспоненциальный характер распределения кластеров по площади основания. Наличие пиков в распределении свидетельствует о нарушении данных условий. Учитывая малую величину времени нанесения покрытия (менее 6 секунд), можно говорить о неслучайном характере распределения активных центров, связанном с особенностями геометрии подложки и способом ее обработки. Можно отметить, что изменение морфологии поверхности связано и с изменением поверхностных свойств покрытия. Причем тип предварительной обработки подложек существенно влияет на морфологию получаемых покрытий [5].

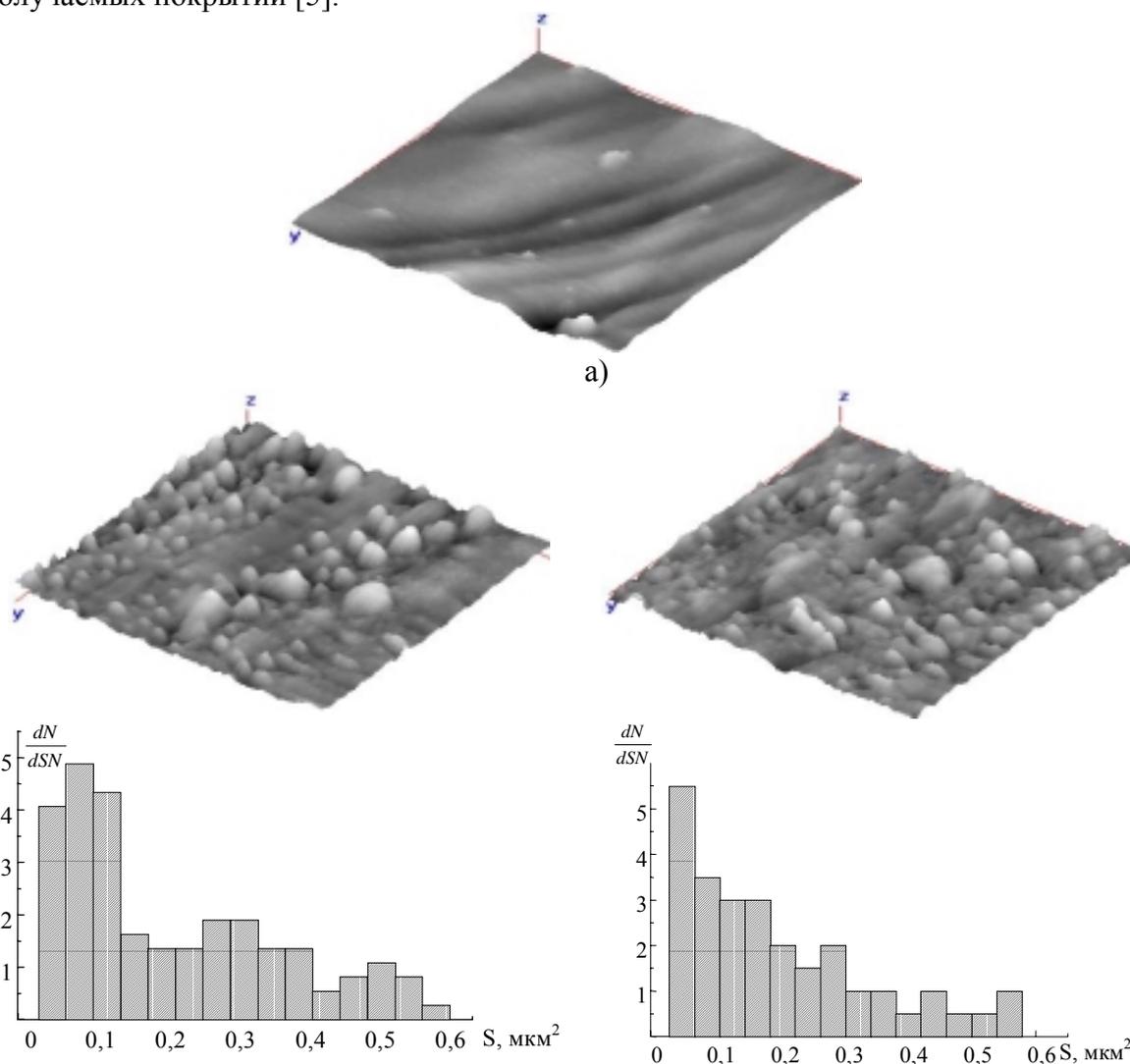
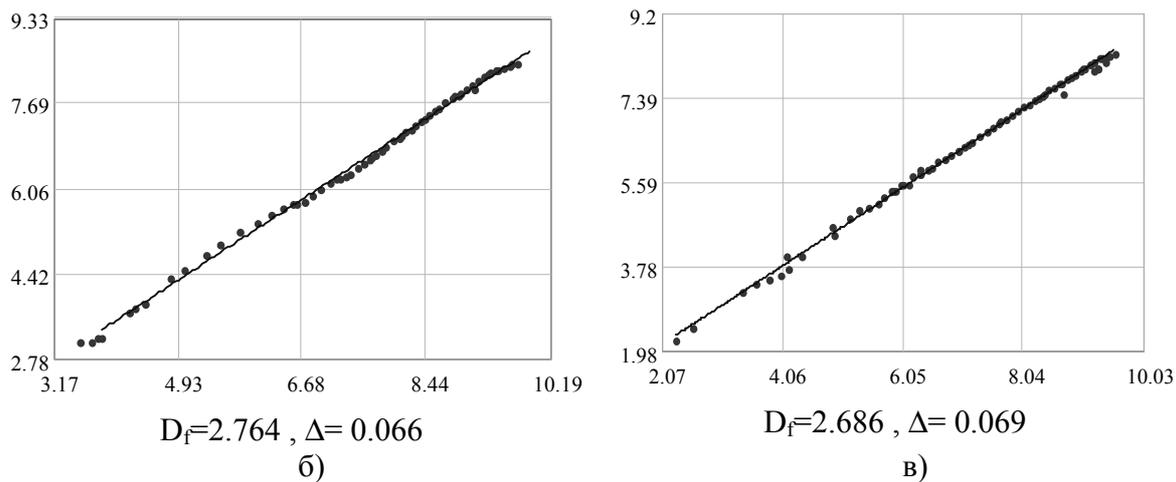


Рисунок 3 – АСМ изображения покрытия ПТФЭ (эффективная толщина 3,8 нм) и соответствующие им распределения микрочастиц по значению площади их основания и значения фрактальной размерности. Поле сканирования 12.6x12.6 мкм



В процессе дальнейшего осаждения полимерного покрытия размер частиц увеличивается (рисунок 4.б) и, что особенно важно, наблюдается их образование на менее активных участках поверхности (рисунок 4.а).

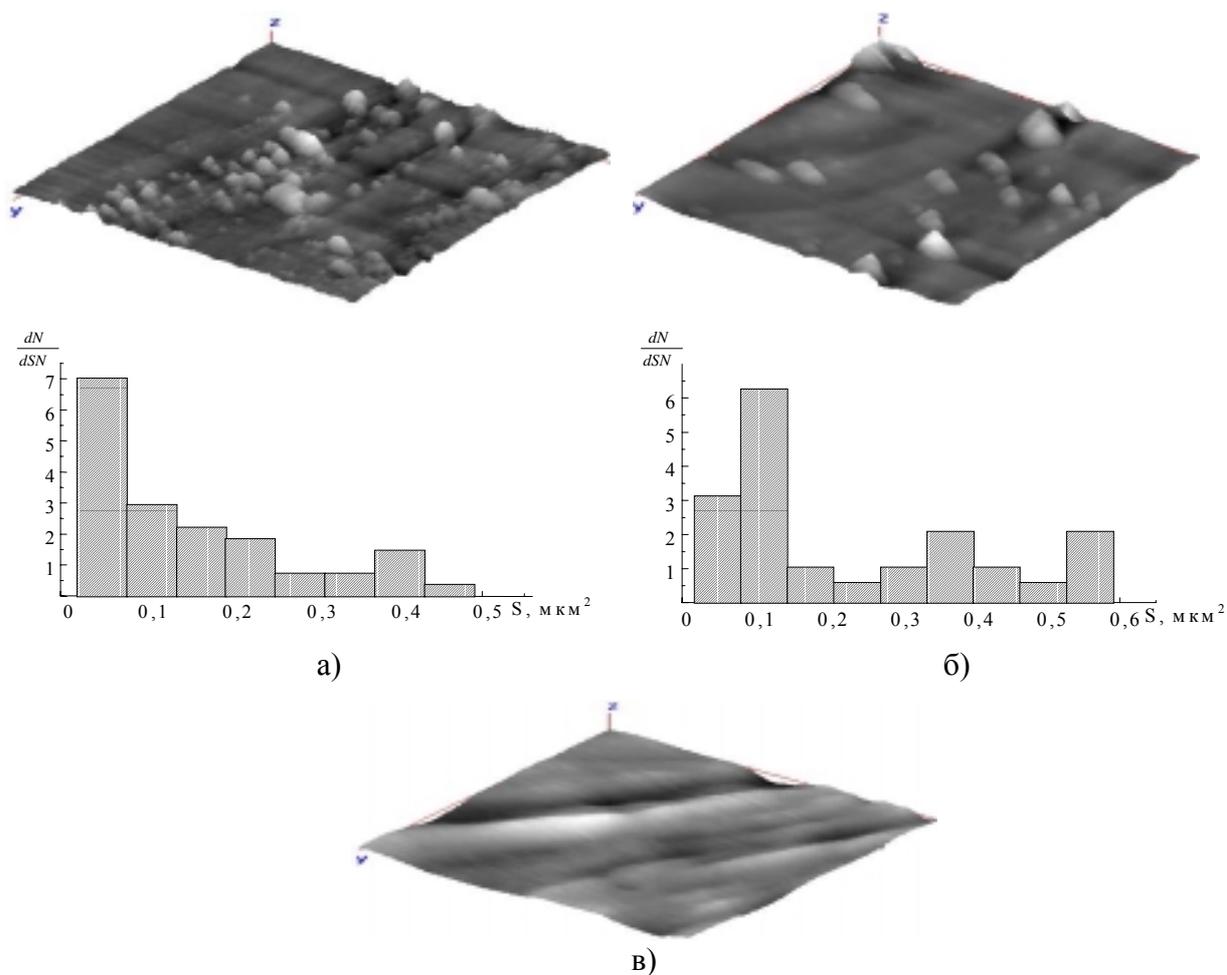


Рисунок 4 – АСМ изображения покрытия ПТФЭ (а.- эффективная толщина 7.6 нм; б.- 11.5 нм; в.- 15.3 нм) и соответствующие им распределения микрочастиц по значению площади их основания. Поле сканирования 12.6x12.6 мкм

При эффективной толщине слоя более 10 нм имеет место изменение характера распределения частиц по значению площади основания: монотонное распределение преобразуется в распределение с явно выраженным максимумом. Это свидетельствует о том, что на определенной стадии роста происходит изменение характера осаждения. Нестационарная фаза осаждения, имеющая место на самых ранних стадиях роста и обусловленная непрерывной генерацией все новых частиц, сменяется стадией роста устойчивых частиц. При эффективной толщине более 15.3 нм образуются сплошные покрытия, повторяющие рельеф подложки, с фрактальной размерностью стремящийся к 2, что характерно для гладких поверхностей.

ВЫВОДЫ

1) В данной работе для определения фрактальной размерности и построения распределение кластеров по размерам предложен метод, основанный на алгоритме маркировки кластеров, учитывающий размер отдельного кластера, его положение относительно границы изображения и реализованный в среде Mathcad 7. Программа протестирована на объектах с известными размерными характеристиками. Полученные расчетные значения хорошо соотносятся с аналитическими данными.

2) Изучены морфологические особенности роста покрытий ПТФЭ при обработке поверхности подложки растворителем. Показано, такая обработка кремния не обеспечивает однородность поверхностных свойств подложки и вызывает селективный характер осаждения полимерного покрытия. При формировании покрытия значительный вклад вносят процессы массопереноса, о чем свидетельствуют полученные распределения кластеров по размерам и значения фрактальной размерности.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Rogacov, V. P. Kazachenko, A. I. Egorov // Plasma Physics and Plasma Technology, 1997, т. 3, с. 511-514.

2. S. Kirkpatrick, G. Toulouse, Configuration space analysis of traveling salesman problems, J. Physique 46, 1277 (1985)

3. Almqvist N. / Surface Sci. 1996. V. 355 №1 / 3. P. 221 – 228.

4. А. В. Рогачев, А. И. Егоров, В. П. Казаченко. //Труды 3-его международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование». Харьков: МНЦХФТИ, 1999, с. 29-32.

5. А. А. Рогачев, О. А. Саркисов, В. Т. Гаврильчик, А. В. Рогачев, А. И. Егоров. Влияние активации поверхности на морфологические особенности начальных стадий роста полимерных покрытий из активной газовой фазы. //Тонкие пленки в оптике и электронике, Часть 1. Сборник докладов 14-го Международного симпозиума “Тонкие пленки в оптике и электронике”. – Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПЦ “Контраст” 2002, с.99-103.