

07;11;12

©1994 г.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ ТИОФЕНОВЫХ ПЛЕНОК ПРИ УФ ОБЛУЧЕНИИ И ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСОВ ТУННЕЛЬНОГО ТОКА В СКАНИРУЮЩЕМ ТУННЕЛЬНОМ МИКРОСКОПЕ

В.С.Гурин, Е.А.Тяеловская, А.И.Шарендо, О.Г.Куликович

Изучаются процессы формирования локальных структур субмикронных и нанометровых размеров в пленках на основе тертиофена при облучении УФ светом и при воздействии импульсов туннельного тока в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ). Согласно результатам исследования методами оптической и рентгенофотоэлектронной спектроскопии и СТМ, поверхностная трансформация тертиофеновых пленок может быть связана с полимеризацией тертиофена, приводящей к образованию системы сопряженных связей.

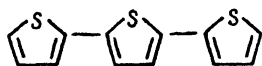
Введение

Органические соединения, способные при внешнем энергетическом воздействии (света, рентгеновского облучения, электронных лучей и др.) испытывать трансформацию с изменением физических свойств, представляют значительный интерес для создания светочувствительных материалов, формирования пленочных элементов микроэлектронных приборов, сенсоров, защитных покрытий. Одной из таких трансформаций может быть стимулированная полимеризация, приводящая к образованию полисопряженных структур. Примером соединений, где подобное превращение весьма вероятно, являются олигомеры тиофена и его производных [1]. Политиофен образует пленочные структуры, электрические свойства которых могут регулироваться в широких пределах, и подвижность носителей заряда в них достигает довольно значительных величин для соединений подобного рода [2-4].

Воздействиями, рассматриваемыми в данной работе, являются УФ облучение и действие импульсов туннельного тока в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ). Последнее реализуется в условиях кратковременного приложения повышенного потенциала к зонду СТМ [5,6], когда в весьма малой окрестности от острия зонда СТМ (< 10 нм) создается электрическое поле высокой напряженности ($> 10^7 - 10^8$ В/см) и протекают токи с плотностью более 10^{10} А/см²,

что может приводить к разнообразным локальным физико-химическим процессам.

В настоящей работе рассматриваются превращения в пленках на основе тертиофена (1), происходящие при УФ облучении и



(1)

СТМ воздействию. Результаты воздействия света и импульсов туннельного тока СТМ фиксировались методами оптической спектроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Цель работы состояла в изучении изменений состояния поверхности указанных пленок, приводящих к формированию устойчивых структурных элементов.

Следует заметить, что непосредственное исследование продуктов, образующихся при воздействии СТМ, довольно затруднительно из-за чрезвычайно малого их количества и малых размеров области поверхности, подвергшейся модификации. Поэтому важным являются сравнение оптического и СТМ воздействий на один и тот же материал и поиск аналогий в природе протекающих процессов, что и обсуждается в настоящей работе.

Методика эксперимента

Пленочные структуры приготавливались методом высоковакуумного термического напыления (установка ВУП-4, давление остаточных газов 0.1–1 Па) исходного соединения на подложки нескольких типов: 1 — монокристаллический кремний, 2 — пленки золота толщиной 100 нм, нанесенные на монокристаллический кремний, 3 — пленки силицида палладия. Последние получались термообработкой слоя палладия на поверхности Si(100). Выбор указанных типов подложек определялся соответствующими методами исследования и требованиями высокой равномерности получающейся пленочной структуры. Толщина пленок составляла 100–200 нм.

Экспонирование пленок проводили на экспериментальной установке “сухой” лазерной проекционной литографии (при давлении остаточных газов 10^4 Па) на длине волны 266 нм (4-я гармоника Nd-YAG лазера). Характеристики проекционной системы: масштаб увеличения 1:10, числовая апертура 0.4, поле изображения 3×3 мм. Частота следования импульсов лазерного излучения 7 кГц, длительность импульса 120 нс, средняя мощность лазерного излучения 10–100 мВт. Форма тестового рисунка задавалась посредством промежуточного фотооригинала. Доза варьировалась как изменением энергии в импульсе (путем изменения средней мощности лазерного излучения), так и числом импульсов при постоянной энергии импульса и составляла 0.1–1.0 Дж/см². В модельных экспериментах в качестве источника УФ излучения использовали лампу ДРТ-375 и дозы облучения (неотфильтрованным излучением) составляли ~ 1 Дж/см².

Результаты оптического воздействия и микроструктура пленок наблюдались с помощью растрового электронного микроскопа JEOL 100-SX при увеличениях 1–20 000. Оптические спектры записывались

на спектрометре Spekord M40 в области длин волн 200–900 нм для пленок, нанесенных на кварцевые подложки. РФЭ спектры получали на электронном спектрометре ЭС 2401 с использованием магниевого источника рентгеновского излучения ($h\nu = 1253.6$ эВ). Для калибровки спектров использовали линию $C1s$ с энергией связи 284.6 эВ [7].

Запись изображения рельефа и модификация поверхности воздействиями импульсов туннельного тока производили на СТМ литографе НИИ “Дельта” (Москва), управляемым ЭВМ с выводом информации о рельефе на экран дисплея и самописец. Эксперимент проводился на воздухе с использованием вольфрамовых зондов, а критерием стабильности СТМ изображений являлось повторение картины при последовательных операциях сканирования с тем же зондом в одной и той же области поверхности. Изображения получались в виде областей различной закрашки, означающих уровни рельефа либо величины $A_{\text{вых}}$, и возникающие изменения выявлялись по изменениям цвета соответствующего участка (на прилагаемых черно-белых рисунках области разного цвета показаны различной штриховкой).

После записи изображения рельефа поверхности при низких потенциалах зонда (0.1–1 В) производились воздействие импульсами туннельного тока на этот же участок поверхности путем повышения потенциала зонда до $-5-32$ В в течение короткого времени (1–100 мс) и вторичная запись изображения рельефа того же растра (опять с низким потенциалом зонда). Данная последовательность изучения модификации поверхности с помощью СТМ соответствует описанной в [5,6,8] для разнообразных систем.

Результаты эксперимента

В результате лазерного облучения при дозах $0.8-1$ Дж/см² и более происходит удаление (абляция) большей части нанесенной пленки, что выражается в образовании соответствующего микрорисунка (рис. 1) с минимальными элементами размером около 1 мкм. Необлученная

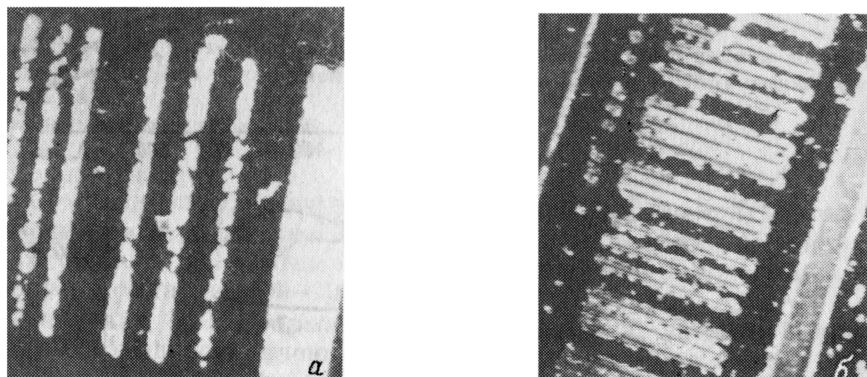


Рис. 1. Микрофотографии структур, образованных методом оптической литографии при лазерном облучении терциофеновых пленок при дозах облучения 1 (а-в) и 0.1 Дж/см² после обработки в ацетоне (з).

Увеличение: 2000 (а), 1000 (б), 20 000 (в), 5000 (з).

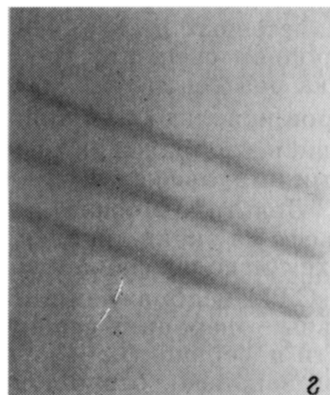
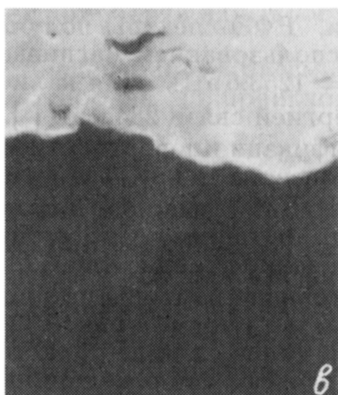


Рис. 1. (Продолжение).

пленка может быть легко удалена с поверхности с помощью различных органических растворителей (например, ацетона), однако при локальном облучении при дозах $0.05-0.1 \text{ Дж/см}^2$ после обработки в ацетоне (проявления) остаются наблюдаемые в РЭМ линии сформированного изображения (рис. 1, z). При этом минимальные размеры элементов оказываются меньше, чем образующиеся при абляции после больших доз: $0.4-0.5 \text{ мкм}$ при относительно ровном крае линии (на рис. 1, в он показан при увеличении 20 000). Подробный процесс, происходящий при действии монохроматического УФ облучения при сопоставимых

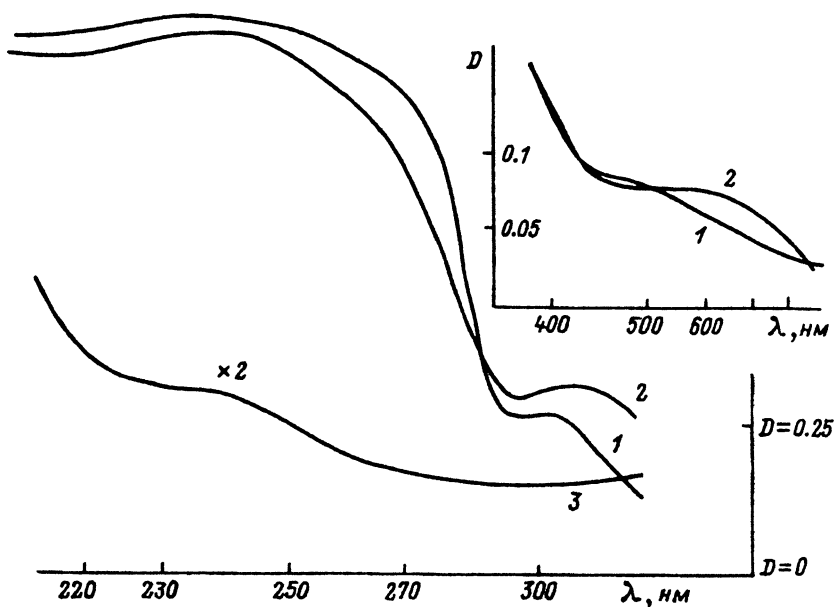


Рис. 2. Спектры поглощения тертиофеновых пленок до облучения УФ светом (1), после облучения (1 Дж/см^2) (2) и после обработки облученных пленок в ацетоне (3).

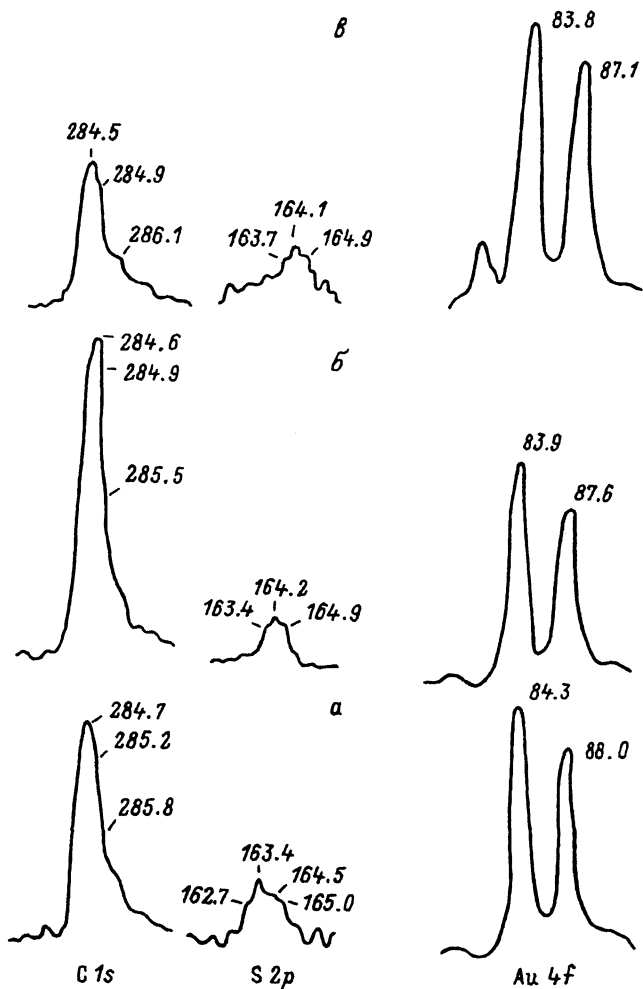


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры тертиофеновых пленок до облучения УФ светом (а), после облучения (б) и после обработки облученных пленок в ацетоне (в).

Цифры на кривых — значения $E_{св}$ в эВ.

дозах (~ 1 Дж/см²), приводит к выраженным изменениям в спектре поглощения рассматриваемой пленки (рис. 2): снижению интенсивности пика в области 230–250 нм и появлению довольно пологого максимума в видимой области (600–700 нм).

Указанная трансформация сопровождается также увеличением электропроводности пленки, ее сопротивление постоянному току составляет 10^5 – 10^6 Ом/см (при толщине 200 нм), в то время как до облучения пленка имеет сопротивление более 10^9 Ом/см.

Ряд РФЭ спектров для пленок, осаждаемых на поверхность золота (необлученных, облученных и подвергнутых обработке ацетоном после облучения), представлен на рис. 3. Можно видеть практическое отсут-

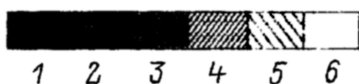
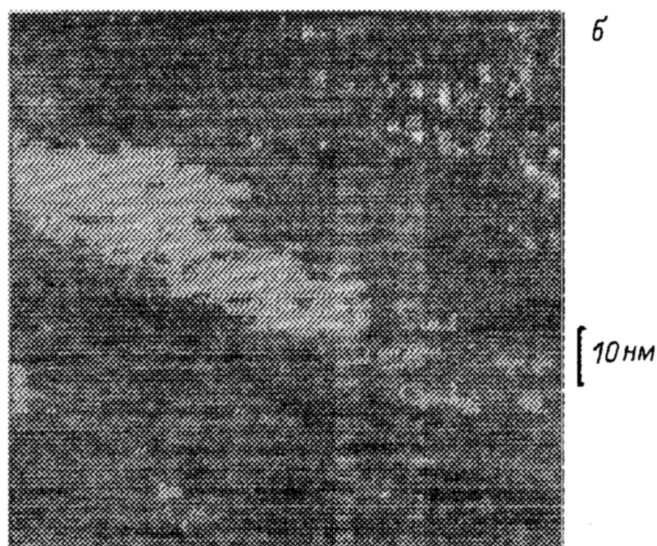
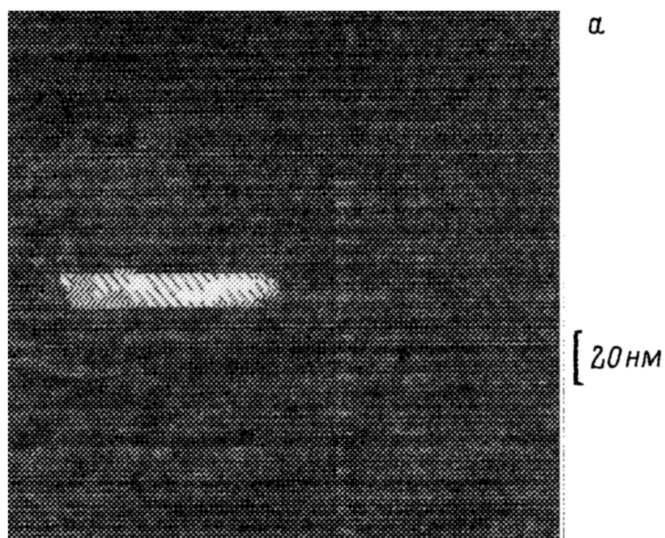


Рис. 4. СТМ изображения рельефа поверхности пленок ($U_{\text{зояда}} = 0.1 \text{ В}$) (*a*) и карта работы выхода поверхности (*б*) после воздействия импульсов туннельного тока длительностью 100 мс.

Различный характер закрашки соответствует различной относительной высоте рельефа поверхности по шкале и различным относительным значениям $A_{\text{вых}}$.

ствии изменений в спектре для линий $Au4f$ по сравнению со стандартным спектром для Au как для исходных пленок, так и после облучения, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия молекул тертиофена с подложкой во всех случаях. На линиях $C1s$ как для необлученных, так и облученных пленок можно выделить четыре пика при энергиях связи 284.3 (отрицательный сдвиг) и 285.1, 285.7 эВ (положительные сдвиги), которые могут быть обусловлены присутствием химически неэквивалентных атомов углерода в молекуле тертиофена.

Заметное изменение РФЭ спектров в результате облучения наблюдается для линий $S2p$. На необлученных пленках можно выделить пики, относящиеся к атомам серы во внешних тиофеновых кольцах и внутреннем кольце при энергиях связи 163.4 и 164.5 эВ соответственно, причем второй менее интенсивный, чем первый. После облучения (а также обработки в ацетоне) имеется основной пик при энергии связи 164.1–164.2 эВ и пик меньшей интенсивности при 163.4–163.7 эВ. Последний может быть отнесен к концевым группам полимеризованного тиофена, и, судя по относительной интенсивности пиков, степень полимеризации ≤ 10 . Плохо разрешенные пики в области $E_{св} > 165$ эВ могут быть связаны с окислением пленки на воздухе и при облучении.

В результате воздействия импульсов туннельного тока на пленки тертиофена наблюдается образование характерных элементов рельефа в виде вспученностей высотой до 10–20 нм и горизонтальными размерами 10–20 нм (рис. 4). Увеличение длительности воздействия приводит к значительной делокализации образующихся структур. Возникающие модификации поверхности по наблюдениям с помощью СТМ являются достаточно стабильными и практически не изменялись после нескольких повторных сканирований одного и того же участка. Показанным на рис. 4,а изменениям рельефа после импульсов туннельного тока соответствуют изменения в карте $A_{вых}$, составляющее более 1 эВ (рис. 4,б).

Обсуждение результатов

Полимерные пленочные материалы с системой сопряженных связей, обуславливающей их оптические и электрофизические свойства в большинстве случаев получают при окислительной химической либо электрохимической полимеризации, что обеспечивает формирование соответствующего соединения во всей массе материала [2]. В случае фотоиницированной полимеризации [9] локальное формирование полимера с системой сопряженных связей может иметь значение для создания элементов микро- и наноэлектронных устройств. В работе [10] изучалась полимеризация адсорбированной пленки мономерного тиофена при рентгеновском облучении. Не исключен подобного рода процесс и при воздействии импульсов туннельного тока на пленки полидиацетилена, приводящий к образованию холмообразных изменений рельефа поверхности [11,12]. Представленные в данной работе результаты показывают возможность подобной трансформации пленок на основе тертиофена (1). При облучении пленок можно выделить два типа последовательных процессов: структурную трансформацию и абляцию, различающиеся величинами поглощенной энергии оптического излучения приблизительно на порядок.

Можно предположить протекание процессов сшивки тиофеновых циклов при внешнем энергетическом воздействии различной природы: оптическом (при малых дозах облучения, не производящих еще заметного теплового эффекта) и импульсов туннельного тока в СТМ (также рассматривающихся как воздействие нетеплового характера). О возможном сходстве химических изменений, производимых оптическим воздействием и в СТМ, свидетельствуют изменения работы выхода поверхности после воздействия импульсов туннельного тока и электропроводности при УФ облучении, причем в последнем случае из данных РФЭС весьма вероятно заключение о повышении степени полимеризации тиофена, приводящим к образованию системы сопряженных связей. Меньшая растворимость пленки после облучения, определяющая возможность формирования микроизображений, также дает основание полагать, что при облучении может происходить подобное изменение структуры олигомера. Наряду с чисто химической трансформацией в результате СТМ воздействия может иметь место деформация поверхности пленочной структуры в электрическом поле высокой напряженности, создающемся при импульсах туннельного тока.

Величина энергии, передаваемой при СТМ воздействии при типичных параметрах последнего (амплитуде $U \sim 5-30$ В, длительности $\tau \sim 10-100$ мс, токе $I \sim 0.1-1$ мкА) в момент импульса при размерах области, на которой оно проявляется (10^2-10^4 нм²), составляет $10-100$ Дж/см², что на 1-2 порядка превышает соответствующую величину для оптического воздействия. Как показывают оценки распространения тепловой энергии импульсов [13,14], тепловые процессы могут лишь вносить довольно малый вклад в проявление СТМ воздействия при указанных условиях и повышение температуры в области воздействия может быть не более чем на несколько градусов. Но величины напряженности электрического поля, развивающиеся в момент импульса под зондом, достигающие значений более 10^7-10^8 В/см, могут оказаться вполне достаточными для ионизации молекул в поверхностном слое пленки, а также для ее деформации подобно известному эффекту образования так называемого "тейлоровского" конуса на поверхности жидкости в сильном электрическом поле [15].

Выводы

1. Показана возможность локализованной трансформации поверхности олигомерных тиофеновых пленок при действии оптического излучения и импульсов туннельного тока в СТМ с образованием стабильных изменений поверхностного рельефа с минимальными размерами $0.4-0.5$ мкм при оптическом воздействии и $10-20$ нм в СТМ.

2. При действии лазерного излучения на пленки тертиофена при больших дозах облучения за формирование поверхностных структур может быть ответственна абляция пленки, а при меньших дозах можно предполагать химическую трансформацию с образованием олигомерных и полимерных структур с более высокой степенью полимеризации и системой сопряженных связей.

3. Аналогии в результатах воздействия оптического излучения и импульсов туннельного тока в СТМ на тертиофеновые пленки позво-

ляют заключить, что в последнем случае стимулированные электрическим полем высокой напряженности процессы также включают полимеризацию с образованием сопряженных связей.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИИ "Дельта" за предоставленную возможность работы на СТМ литографе, а также В.В. Свиридову за внимание к работе и полезные замечания. Часть работы выполнена при финансировании Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] Caspar J.V., Ramamurthy V., Corbun D.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 600-610.
- [2] Электрохимия полимеров / Под ред. М.Р.Тарасевича и др. М.: Наука, 1990. 237 с.
- [3] Bureau J.M. // Heterostructures on Silicon: One Step Further with Silicon / Ed. Y.I.Nissin, E.Rosencher. Kluwer Acad. Publ., 1989. P. 261.
- [4] Akimichi H., Waragai K., Hotta S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58. N 14. P. 1500-1502.
- [5] Shedd G.M., Russell Ph.E. // Nanotechnology. 1990. Vol. 1. N 1. P. 67-80.
- [6] Komiyama M. // J. Surf. Sci. Soc. Jap. 1989. Vol. 10. N 1. P. 918-924.
- [7] Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
- [8] Abraham D.W., Mamin H.J., Ganz E., Clarke J. // IBM J. Res. Develop. 1986. Vol. 30. N 5. С. 492-499.
- [9] Моро У. Микролитография. М.: Мир, 1990. Т. 1. С. 263-267.
- [10] Baumgärtner K.M., Volmer-Uebing M., Taborski J. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. N 11. P. 1488-1495.
- [11] Marrian C.R.K., Colton R.J. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 56. N 8. P. 755-757.
- [12] Marrian C.R.K., Dobicz E.A., Colton R.J. // J. Vacuum Sci. Technol. A. 1990. Vol. 8. N 4. P. 3563-3569.
- [13] Persson B.N.J., Demuth J.E. // Sol. St. Commun. 1986. Vol. 57. N 9. P. 769-772.
- [14] McCord M.A., Pease R.F.W. // J. Vacuum Sci. Technol. 1985. Vol. B3. P. 198-201.
- [15] Taylor G. // Proc. Roy. Soc. 1964. Vol. A280. P. 383-394.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского университета

Поступило в Редакцию
22 января 1993 г.
В окончательной редакции
15 июня 1993 г.