

УДК 538.975:539.24:54.03

## ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА ПОВЕРХНОСТИ ФОТОРЕЗИСТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

© 2021 г. В. С. Ковивчак\*

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,  
Омск, 644077 Россия*

*\*e-mail: kvs\_docent@mail.ru*

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 14.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Исследовано воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности на слои позитивного фоторезиста ФП383 (в том числе с каталитической добавкой ферроцена), предварительно подвергнутого термической обработке на воздухе в течение 30 мин в диапазоне температур 100–350°C. Показано, что предварительная термообработка чистого фоторезиста при температуре 300°C с последующим облучением мощным ионным пучком приводит к формированию на его поверхности углеродных нановолокон (со средним диаметром 100 нм и длиной до 2.5 мкм) и листоподобных углеродных структур (с поперечным размером ~1.5 мкм). На поверхности фоторезиста с добавкой ферроцена, облученного после термообработки при температуре 150°C, обнаружено формирование углеродных нановолокон с наиболее вероятным диаметром 90 нм и длиной до 0.9 мкм. С увеличением температуры предварительной обработки на поверхности облученного фоторезиста (как чистого, так и с добавкой ферроцена) наблюдается образование, главным образом, листоподобных углеродных структур. Обсуждено возможное влияние температуры обработки и катализатора на образование углеродных наноструктур на поверхности фоторезиста при облучении мощным ионным пучком наносекундной длительности.

**Ключевые слова:** мощный ионный пучок, фоторезист, катализаторы, термическая обработка, морфология поверхности, углеродные нановолокна.

**DOI:** 10.31857/S1028096021100095

### ВВЕДЕНИЕ

Слои наноструктурированного углерода, сформированные на поверхности различных полимеров под действием лазерного излучения являются перспективным материалом для различных устройств носимой электроники [1–4]. Наиболее часто для этих целей используют высокотемпературный полимер – полиимид [5], реже другие полимеры [6]. Формирование необходимой пространственной топологии углеродного слоя достигается за счет локального сканирующего воздействия импульсного лазерного излучения. Однако из-за неоднородного распределения энергии лазерного излучения по сечению пучка (диаметром 50–100 мкм) получаемый углеродный слой имеет существенную неоднородность как по толщине, так и по площади. Поэтому для получения углеродных слоев с более высокой однородностью желательно использование импульсного источника энергии с большой площадью воздействия и более высокой однородностью распреде-

ления энергии по сечению пучка. В качестве такого источника был предложен мощный ионный пучок (МИП) наносекундной длительности [7], который позволяет сформировать на поверхности полимеров (ХПВХ, ПВХ и их композиций [8]) слой углеродных нановолокон. С точки зрения возможного промышленного использования важно формирование таких слоев на фоточувствительных полимерах – фоторезистах. В этом случае для формирования необходимой пространственной конфигурации углеродных слоев могут быть использованы стандартные методы фотолитографии с последующей карбонизацией фоторезиста. Использование для этих целей как стационарного высокотемпературного нагрева, так нагрева непрерывным лазерным излучением требует использования дорогих подложек из высокотемпературных материалов (например, монокристаллического кремния, поликристаллического оксида алюминия и др.) [9–11]. Для формирования углеродных слоев на поверхности фоторезиста, нанесенного на недорогие подлож-

ки (например, ситалл) может быть использовано импульсное термическое воздействие. При облучении фоторезиста мощным ионным пучком реализуется не только термическое, но и мощное радиационное воздействие. Проведенные ранее исследования показали, что воздействие МИП на слой фоторезиста, приготовленные по стандартной технологии, приводит лишь к образованию различных пор в поверхностном слое [12]. В то же время было установлено, что термообработка хлорполимеров с каталитическими добавками, проведенная перед их облучением МИП, существенно влияет на формирование углеродных нановолокон [13].

Целью настоящей работы является исследование воздействия МИП на фоторезист (в том числе содержащий каталитическую добавку), предварительно прошедший термическую обработку.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исследуемого фоторезиста был выбран позитивный фоторезист ФП-383 (ТУ 2378-082-06784466-2015). Слои фоторезиста, толщиной до 50 мкм наносили на подложки из натрий-силикатного стекла, ситалла СТ-50 и монокристаллического кремния. Часть образцов была приготовлена с использованием фоторезиста, в который был добавлен ферроцен ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) в количестве до 15% от массы полимера. Сушку фоторезиста проводили при комнатной температуре в течение 24 ч и далее — при температуре 50°C в течение 4 ч. Затем образцы подвергали термообработке на воздухе в течение 30 мин в диапазоне температур от 100 до 350°C. Облучение образцов проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) ионным пучком (30%  $\text{H}^+$  + 70%  $\text{C}^+$ ) длительностью 60 нс в диапазоне плотности тока 50–150 А/см<sup>2</sup>. Исследование морфологии и состава поверхностного слоя фоторезиста было выполнено методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6610LV (фирма JEOL) с энергодисперсионным анализатором INCA-350. Поскольку фоторезист имеет низкую поверхностную проводимость, то на его поверхность перед электронно-микроскопическим исследованием методом магнетронного распыления на установке JFC-1600 наносили тонкий слой платины (до 10 нм).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображение исходной поверхности фоторезиста, нанесенного на низкотемпературную подложку, полученное методом РЭМ, показано на вставке рис. 1а. В случае добавления в фоторезист ферроцена морфология его поверхности незна-

чительно отличается от показанной на вставке рис. 1а. Элементный состав поверхностного слоя чистого фоторезиста (с тонким слоем Pt), определенный с помощью энергодисперсионного анализа следующий: С — 84.85, О — 13.86, S — 1.14 и Pt — 0.15 ат. %. Изменение усредненного (по глубине пробега электронов зондирующего пучка) состава поверхностного слоя удобно характеризовать отношением С : S (ат. %), поскольку сера наиболее летучий элемент, входящий в состав фоторезиста. Для исходного материала С : S равно 1 : 0.013. Воздействие МИП как на чистый фоторезист, так и с добавкой ферроцена (до 0.3 ат. %), не подвергнутые термообработке, приводит к образованию пор различных размеров в облученном поверхностном слое (рис. 1а, 1б) и незначительному уменьшению содержания серы. Размер пор, образующихся в фоторезисте с добавкой ферроцена (~1.2 мкм), значительно меньше, чем в чистом (~6 мкм). Это свидетельствует об увеличении термостойкости фоторезиста с добавкой ферроцена после такой обработки. Предварительная термообработка на воздухе в течение 30 мин при темпе-

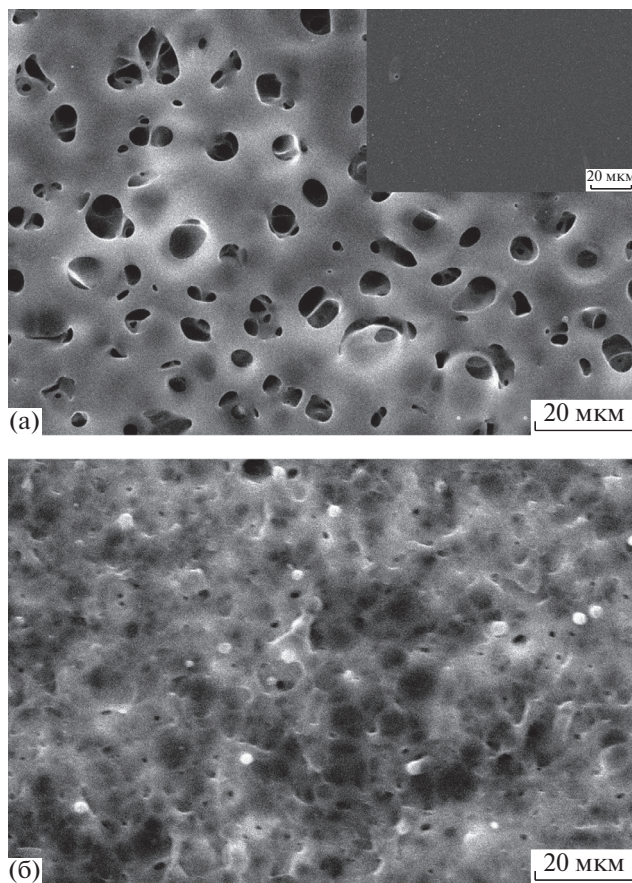
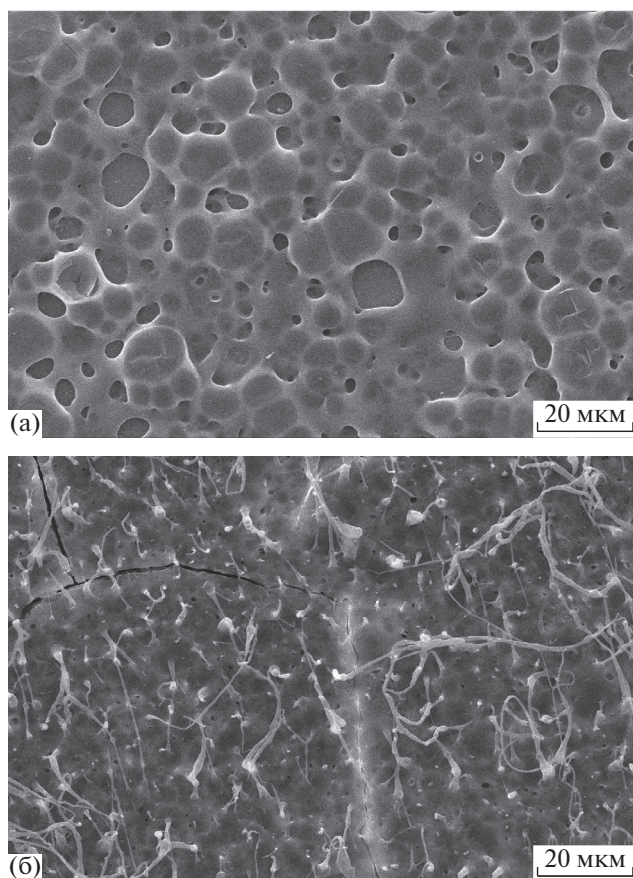
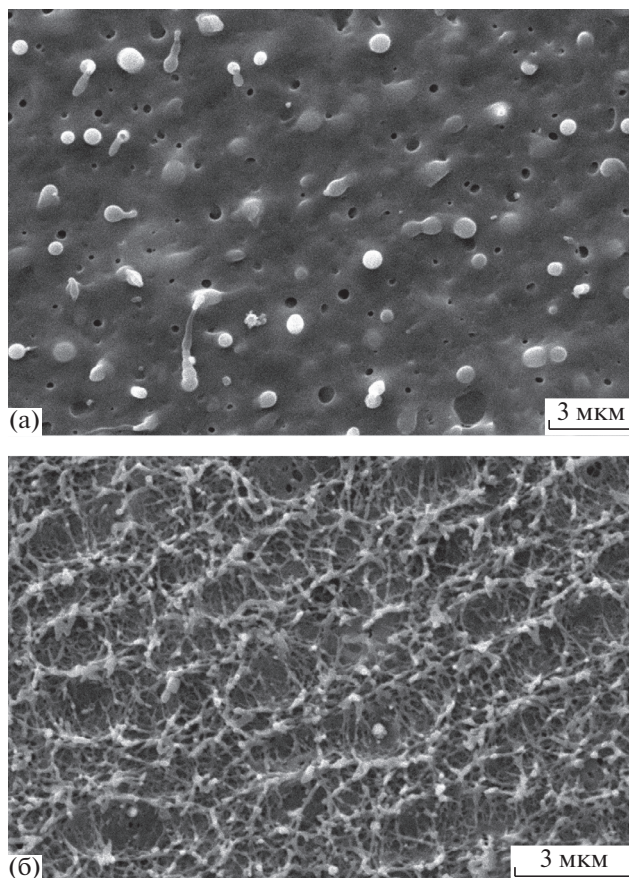


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности фоторезиста без предварительной термообработки после однократного воздействия МИП с  $j = 150$  А/см<sup>2</sup>: чистого (а), с добавкой ферроцена (б).





**Рис. 2.** РЭМ-изображение поверхности фоторезиста, прошедшего предварительную обработку при 100°C, после однократного воздействия МИП с  $j = 150 \text{ А/см}^2$ : чистого (а), с добавкой ферроцена (б).

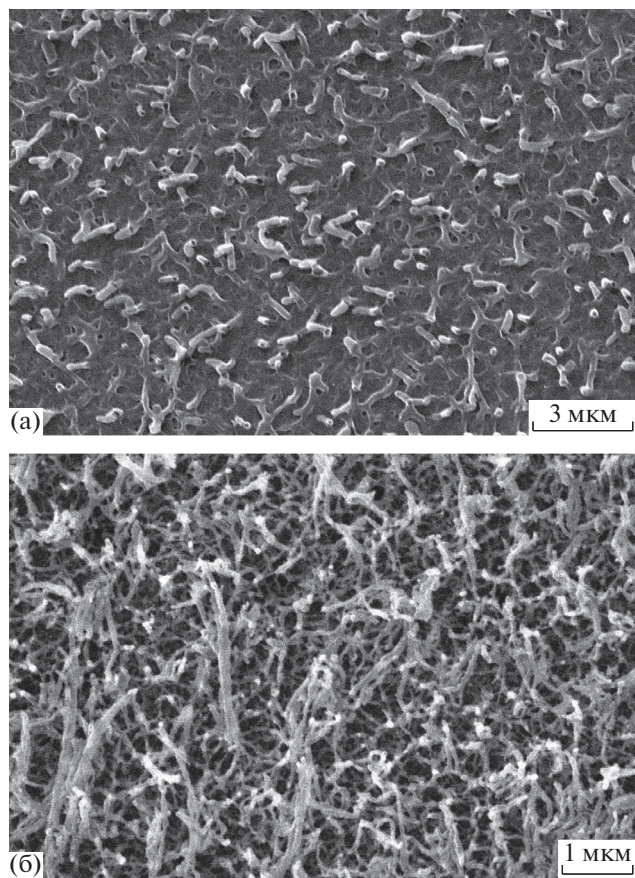


**Рис. 3.** РЭМ-изображение поверхности фоторезиста, прошедшего предварительную обработку при температуре 150°C, после однократного воздействия МИП с  $j = 150 \text{ А/см}^2$ : чистого (а), с добавкой ферроцена (б).

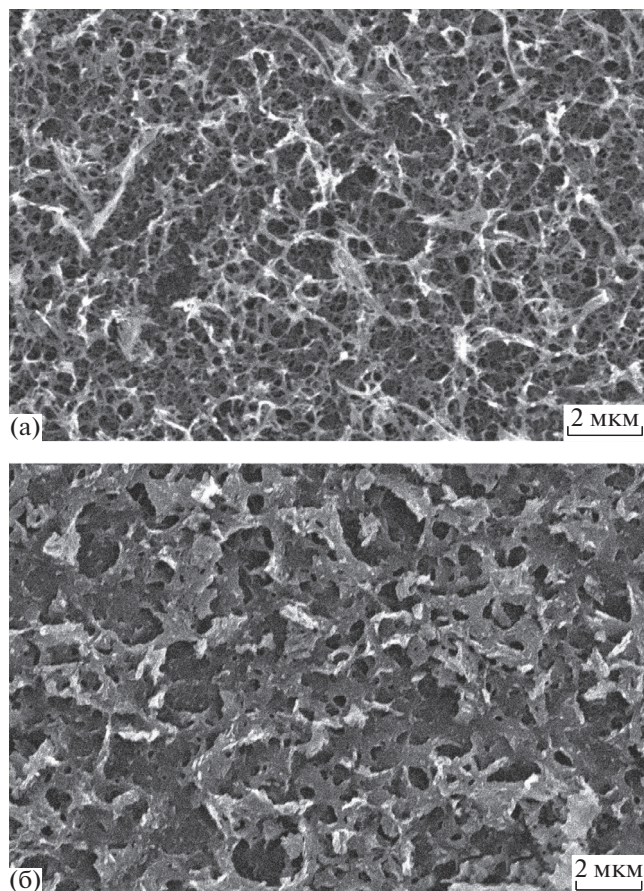
ратуре 100°C при облучении приводит к увеличению числа и диаметра не открывшихся пор в поверхностном слое чистого фоторезиста (рис. 2а). Наблюдается небольшое уменьшение содержания серы как для чистого фоторезиста ( $C : S = 1 : 0.011$ ), так и с добавкой ферроцена ( $C : S = 1 : 0.012$ ). В то же время на поверхности облученного фоторезиста, содержащего ферроцен, формируются полимерные нити длиной до 50 мкм и средним диаметром ~1.5 мкм (рис. 2б). После термообработки при температуре 150°C на облученной поверхности чистого фоторезиста образуются выступы и частицы со средним диаметром ~0.7 мкм, при этом средний диаметр пор уменьшается до 0.4 мкм (рис. 3а). В этом случае отношение  $C : S$  практически не изменяется. При этом режиме термообработки кардинальное изменение поверхностной морфологии наблюдается на облученной поверхности фоторезиста с добавкой ферроцена: формируются нановолокна (наиболее вероятный диаметр ~90 нм) небольшой длины (до ~0.9 мкм) из углеродсодержащего материала (рис. 3б) с малой концентрацией серы ( $C : S = 1 : 0.008$ ). Даль-

нейшее увеличение температуры предварительной обработки до 200°C для чистого фоторезиста и с добавкой ферроцена при облучении МИП не приводит к каким-либо значительным изменениям на облученной поверхности. Значительные изменения наблюдаются при увеличении температуры термообработки до 250°C. На поверхности облученного чистого фоторезиста наблюдается начальная стадия формирования волокон, диаметр которых достигает ~250 нм, а средняя длина ~1.1 мкм (рис. 4а). Происходит дальнейшее увеличение содержания углерода и снижение содержания серы ( $C : S = 1 : 0.006$ ). Облучение фоторезиста с ферроценом вызывает небольшое уменьшение наиболее вероятного диаметра нановолокон до 50 нм и увеличение их длины до 2.5 мкм (рис. 4б). При этих условиях  $C : S = 1 : 0.005$ . Формирование листоподобных структур и волокон на облученной поверхности чистого фоторезиста наблюдается при температуре предварительной обработки 300°C (рис. 5а). Наиболее вероятный диаметр волокон составляет 100 нм, а длина ~2.5 мкм. При аналогичных условиях термообра-





**Рис. 4.** РЭМ-изображение поверхности фоторезиста, прошедшего предварительную обработку при температуре 250°C, после однократного воздействия МИП с  $j = 150 \text{ A/cm}^2$ : чистого (а), с добавкой ферроцена (б).



**Рис. 5.** РЭМ-изображение поверхности фоторезиста, прошедшего предварительную обработку при 300°C, после однократного воздействия МИП с  $j = 150 \text{ A/cm}^2$ : чистого (а), с добавкой ферроцена (б).

ботки на поверхности облученного фоторезиста с ферроценом вместо нановолокон наблюдаются листоподобные углеродные структуры с поперечным размером  $\sim 1.5 \text{ мкм}$  и различной толщиной, и дефектностью (рис. 5б). Для чистого фоторезиста и с добавкой ферроцена после облучения отношение  $C : S = 1 : 0.005$ . При температуре обработки 350°C на облученной поверхности как чистого фоторезиста, так и с добавкой ферроцена наблюдаются дефектные листоподобные структуры углерода, аналогичные показанным на рис. 5б. Отношение  $C : S$  уже не изменяется, что свидетельствует о полном удалении серы из поверхностного слоя толщиной, равной пробегу ионов пучка, а имеющееся значение содержания серы обусловлено наличием серы в анализируемом слое за пределами пробега ионов пучка. Вероятно, переход от формирования углеродных нановолокон к формированию листоподобных структур связан с протекающей при этой температуре сшивкой молекул органических компонент фоторезиста и его значительным разложением в поверхностном слое при последующем облучении ионным пучком.

Проведенные ранее исследования показали, что для хлорполимеров (с добавкой катализатора — ферроцена) предварительная термообработка существенно влияет на образование углеродных нановолокон при облучении МИП [13]. При этом на чистом хлорполимере предварительная термообработка не приводит при облучении МИП к формированию ни углеродных нановолокон, ни углеродного слоя. В то же время на фоторезисте (чистом и с добавкой ферроцена) влияние предварительной термообработки совершенно иное: она способствует образованию углеродных нановолокон или листоподобных углеродных структур при воздействии МИП. Формирование углеродных нановолокон после облучения МИП наблюдается на поверхности фоторезиста с добавкой ферроцена при предварительной обработке при 150°C, а на чистом фоторезисте — при температуре 300°C. Более низкая температура обработки, способствующая образованию углеродных нановолокон на поверхности фоторезиста с добавкой ферроцена, вероятно, связана с его каталитическим действием на изменение термодинамиче-

ских характеристик и разложение фоторезиста. Наблюдаемые закономерности формирования поверхностной морфологии полимеров при облучении мощным ионным пучком, по-видимому, связаны с особенностями природы и структуры полимера и каталитической добавки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что термообработка фоторезиста, как чистого, так и с добавкой ферроцена (как катализатора), проведенная при температуре 150–300°C, перед облучением мощным ионным пучком способствует формированию углеродных наноструктур на облученной поверхности. При этом оптимальная температура обработки, которая обеспечивает при облучении рост углеродных нановолокон на фоторезисте с добавкой ферроцена, ниже, чем на чистом фоторезисте, что, вероятно, связано с влиянием этого соединения на вязкостные и термодинамические свойства фоторезиста и процессы его разложения. Ранее на других полимерах (прежде всего хлорполимерах) такого эффекта не наблюдалось. Таким образом, можно сделать вывод, что влияние термообработки полимеров перед облучением мощным ионным пучком на формирование углеродных наноструктур на поверхности зависит от природы и структуры полимера, а также каталитической добавки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang W., Lu L., Xie Y., Mei X., Tang Y., Wu W., Liang R. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 504. P. 144487. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144487>
2. Zaccagnini P., Giovanni D.D., Gomez M.G., Passerini S., Varzi A., Lamberti A. // *Electrochimica Acta.* 2020. V. 357. P. 13838. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136838>
3. Romero F.J., Rivadeneyra A., Salinas-Castillo A., Ohata A., Morales D.P., Becherer M., Rodriguez N. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2019. V. 287. P. 459. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.043>
4. Chyan Y., Ye R., Li Y., Singh S.P., Arnusch C.J., Tour J.M. // *ACS Nano.* 2018. V. 12. P. 2176. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b08539>
5. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel E.L.G., Yacaman M.J., Yakobson B.I., Tour J.M. // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 5714. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>
6. Zhang Z., Song M., Hao, J. Wu K., Li C., Hu. C. // *Carbon.* 2018. V. 127. P. 287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.014>
7. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbutov A.B., Zapevalova E.S., Likholobov V.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 448. P. 642. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.093>
8. Ковивчак В.С. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2019. № 7. С. 69. <https://doi.org/10.1134/S0207352819070084>
9. Singh A., Jayaram J., Madou M., Akbar S. // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 149. P. E78. <https://doi.org/10.1149/1.1436085>
10. Kim M.S., Hsia B., Carraro C., Maboudian R. // *Carbon.* 2014. V. 74. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.03.019>
11. Kostecki R., Song X., Kinoshita K. // *Electrochemical and Solid-State Letters.* 2002. V. 5. P. E29. <https://doi.org/10.1149/1.1473256>
12. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Мартыненко Е.С., Князев Е.В. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2015. № 8. С. 57. <https://doi.org/10.7868/S0207352815080090>
13. Ковивчак В.С., Арбузов А.Б., Тренихин М.В. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 7. С. 47. <https://doi.org/10.31857/S1028096020070134>

## Formation of Carbon Nanofibers on the Photoresist Surface under the Action of a High Power Ion Beam of Nanosecond Duration

V. S. Kovivchak\*

*Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia*

\*e-mail: [kvs\\_docent@mail.ru](mailto:kvs_docent@mail.ru)

The effect of a high power ion beam of nanosecond duration on the layers of a FP383 positive photoresist (including with a catalytic addition of ferrocene) previously heat-treated in air for 30 min was studied in the temperature range of 100–350°C. It is shown that preliminary heat treatment of a pure photoresist at a temperature of 300°C and subsequent irradiation by a high power ion beam leads to the formation on its surface of carbon nanofibers (with an average diameter of 100 nm and a length of up to 2.5 microns) and sheet-like carbon structures (with a transverse size of ~1.5 microns) on its surface. On the surface of the photoresist with the addition of ferrocene irradiated after heat treatment at a temperature of 150°C the formation of carbon nanofibers with the most probable diameter of 90 nm and a length of up to 0.9 microns was found. With an increase in the pretreatment temperature, the formation of mainly sheet-like carbon structures is observed on the surface of the irradiated photoresist (both pure and with the addition of ferrocene). The possible influence of the treatment temperature and the catalyst on the formation of carbon nanostructures on the photoresist surface under irradiation by a high power ion beam of nanosecond duration is discussed.

**Keywords:** high-power ion beam, photoresist, catalysts, heat treatment, surface morphology, carbon nanofibers.