

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.23

ЭВОЛЮЦИЯ МОРФОЛОГИИ В ПРОЦЕССЕ РОСТА ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ

© 2019 г. А. С. Митько^{а,*}, Д. Р. Стрельцов^{а,б}, П. В. Дмитриков^а,
А. А. Несмелов^а, А. И. Бузин^{а,б}, С. Н. Чвалун^{а,б}

^а Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123182 Москва, пл. ак. Курчатова, 1, Россия

^б Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

*e-mail: mitko.anastasiya@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.03.2019 г.

После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 06.05.2019 г.

С помощью атомно-силовой микроскопии исследована эволюция морфологии островковых пленок поли-*n*-ксилилена, сформированных на кремниевых подложках методом полимеризации на поверхности из газовой фазы при двух значениях температуры осаждения +23 и 0°C и фиксированной величине потока мономера. Изучены зависимости степени заполнения подложки, эффективной толщины островкового покрытия, концентрации на единицу площади поверхности и среднего размера полимерных островков от времени осаждения. В рамках теории динамического скейлинга проведен анализ распределения островков по размерам и распределения по размерам их “зон захвата”. Показано, что наблюдаемые особенности эволюции морфологии островковых пленок поли-*n*-ксилилена не могут быть полностью описаны в рамках классических моделей, основанных на агрегации, ограниченной диффузией. Однако они могут быть объяснены обратимостью агрегации, которая является спецификой полимерной природы формируемых островковых покрытий.

DOI: 10.1134/S2308112019050122

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время растет интерес к использованию тонкопленочных полимерных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon < 3$) в гибкой органической электронике в качестве межслоевого изолятора. Одним из перспективных классов полимеров для решения этой задачи представляются поли-*n*-ксилилены (коммерческое название — парилены). Покрытия на основе поли-*n*-ксилилена (ППК) и его производных традиционно формируют методом полимеризации из газовой фазы на поверхности. Это полностью “сухой” процесс, который позволяет создавать однородные сплошные пленки строго контролируемой толщины без использования растворителей и катализаторов. Незамещенный поли-*n*-ксилилен обладает низкими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 2.65$) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta = 0.0002$ при 60 Гц), высоким напряжением пробоя ($U_{пр} = 275$ МВ/м при толщине пленки $d = 25$ мкм), высокой термостабильностью (потеря 10% массы происходит при температуре 320°C), низкой вла-

гопроницаемостью и стойкостью к растворителям [1].

В связи с миниатюризацией в микроэлектронике актуальной является задача изучения начальных стадий формирования тонкопленочного покрытия, которые во многом определяют структуру и свойства ультратонких пленок. Заметим, что механизм создания неорганических (металлических, полупроводниковых, оксидных) островковых покрытий изучен достаточно подробно. Процессы формирования и эволюции островковых покрытий часто и успешно анализируют в рамках теории динамического скейлинга — универсального подхода, в основе которого лежит модель агрегации, ограниченной диффузией DLA (diffusion-limited aggregation) [2]. Выделяют несколько основных процессов, влияющих на рост островковых пленок: осаждение мономера на плоскую подложку с некоторой постоянной скоростью осаждения F (данный параметр обычно надежно контролируется экспериментально и рассматривается как известный параметр в теоретических моделях); диффузию адсорбированного

мономера по поверхности подложки с коэффициентом поверхностной диффузии D (на этот параметр существенно влияют температура и природа подложки); также два конкурирующих процесса, результатом которых является убыль количества адсорбированных на подложке молекул мономера — нуклеацию (зародышеобразование), приводящую к образованию новых стабильных нанокластеров (островков), и агрегацию (рост островков), т. е. присоединение адсорбированных молекул мономера к уже сформированным стабильным нанокластерам. Процесс нуклеации часто описывают, вводя размер критического зародыша i (измеряемый в количестве молекул мономера) такой, что островки большего размера стабильны и неподвижны на временной шкале формирования островков [3]. Например, при $i = 1$ димеры и кластеры большего размера стабильны. В моделях роста островковых пленок, основанных на DLA-приближении, процессы нуклеации и агрегации рассматриваются как мгновенные, т.е. мономер, достигший стабильного кластера, с вероятностью равной единице присоединяется к нему.

В теоретических и экспериментальных работах обычно анализируют эволюцию во времени количества островков на единицу площади N_{isl} , среднего размера островка R , спектра распределения островков по размерам **ISD** (island size distribution) как функции скорости осаждения и коэффициента диффузии (или величины потока мономера из газовой фазы и температуры подложки T). При этом в качестве временного параметра вводят степень заполнения подложки θ . Если десорбцией мономера с подложки можно пренебречь, то $\theta \sim Ft$. Также можно упомянуть появившиеся в последнее время теоретические и экспериментальные работы, в которых анализируют не только распределение островков по размерам, но и распределение по размерам их “зон захвата” — **CZD** (capture zone distribution) [4–6]. Основная идея в этом анализе связана с разделением поверхности подложки на “зоны захвата” (**CZ**), каждая из которых связана с индивидуальным островком. При этом предполагается, что если мономер адсорбируется в CZ данного островка, то с наибольшей вероятностью он присоединится именно к этому островку. Таким образом, скорость роста островка оказывается пропорциональной площади его “зоны захвата”, т.е. разбиение поверхности на CZ должно проводиться на основе решения граничной задачи для дифференциальных уравнений осаждения и диффузии. Однако показано, что это распределение может с достаточной точностью быть приближено с помощью зон Вороного, связанных с центром масс для каждого индивидуального островка [7].

В последнее время, в ряде работ замечен прогресс в описании роста органических пленок на

различных подложках [8], в том числе и с применением теории динамического скейлинга [9–11]. Только в отличие от роста металлических или полупроводниковых островковых пленок, для стержневидных (rod-like) органических молекул (олигофенилов, олигоаценов и других) свойственны анизотропия свойств и полиморфизм соответствующих островковых органических структур. При этом вследствие анизотропии молекулы важную роль начинают играть ее конформация и ориентация относительно подложки, а также взаимодействие адсорбированных молекул как с подложкой, так и друг с другом. В модели DLA подразумевается, что вероятность присоединения диффундирующего по подложке мономера к стабильному (или нестабильному) островку при достижении его границ равна единице, для стержневидных органических молекул это предположение часто не выполняется. Например, когда лежащий на подложке мономер диффундирует к островку, сформированному вертикально ориентированными молекулами, его присоединение связано с заметным изменением ориентации и, как следствие, с преодолением некоторого энергетического барьера. Также энергетический барьер для присоединения мономера к островку возникает, если в этом процессе задействована химическая реакция (например, в процессе химического осаждения из газовой фазы). В работах [12, 13] была разработана модель агрегации, ограниченной присоединением **ALA** (attachment-limited aggregation), позволяющая учесть наличие этого энергетического барьера, что приводит к значению вероятности присоединения мономера к островку при достижении его границы меньше единицы.

Переход к росту полимерных покрытий, полученных осаждением из газовой фазы (методами полимеризации на поверхности из газовой фазы, плазмохимического осаждения, лазерного осаждения и другие), приносит дополнительные сложности в описание начальных стадий их формирования, связанные с существенно большим разнообразием конформаций в гибкой макромолекуле, зависимостью молекулярной подвижности от степени полимеризации (длины макромолекулы), взаимодействием с подложкой и с другими макромолекулами, ограниченным количеством активных центров, к которым может присоединиться мономер, кинетикой химических реакций инициирования и роста полимерных цепей. В отличие от роста неорганических покрытий или низкомолекулярных органических покрытий эта тема значительно менее изучена как экспериментально, так и теоретически. Из теоретических работ можно отметить работу [14], где с помощью метода Монте-Карло моделировали начальные стадии роста полимерных покрытий, полученных осаждением из газовой фазы, в которой показано, что в определенных режимах роста эта модель мо-

жет приводить к результатам, существенно отличающимся от классических моделей DLA. Из экспериментальных работ можно выделить [15, 16], в которых методом сканирующей зондовой микроскопии изучены начальные стадии роста полихлор-*n*-ксилиленовых покрытий, полученных осаждением при фиксированных температуре подложки (комнатная температура) и потоке мономера. Авторы этих работ также обнаружили заметные отличия от модели DLA и связали их с сильным межмолекулярным взаимодействием и релаксацией полимерных цепей.

Цель данной работы — изучение методом сканирующей зондовой микроскопии островковой стадии роста поли-*n*-ксилиленовых покрытий до формирования сплошного полимерного покрытия при двух разных значениях температуры осаждения, выше (+23°C) и ниже (0°C) температуры стеклования высокомолекулярного поли-*n*-ксилилена ($T_{ст} = 13^\circ\text{C}$) [17] при фиксированной величине потока мономера. Исследованы зависимости степени заполнения подложки и эффективной толщины покрытия от времени осаждения, проанализированы изменения количества островков на единицу площади поверхности подложки. В рамках теории динамического скейлинга проведен анализ эволюции среднего размера островков, распределения островков по размерам и распределения по размерам их “зон захвата”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Островковые покрытия формировали методом полимеризации из газовой фазы на поверхности кремниевых пластин (метод Горхэма) [18]. Очистку подложек перед нанесением поли-*n*-ксилиленовых покрытий проводили по RCA-методике (Radio Corporation of America) в растворе, состоящем из пяти частей воды, одной части перекиси водорода и 0.5 части нашатырного спирта [19]. Вакуумная установка для формирования ППК-покрытий состояла из реактора осаждения, где находится держатель подложек, зоны сублимации и зоны пиролиза. В процессе формирования покрытий вакуум в установке поддерживали на уровне 10^{-5} – 10^{-6} Торр. Циклический димер *n*-ксилилена — [2, 2]-парациклофан (“Daisan Kasei Co., Ltd”, Япония) сублимировали при фиксированной температуре 70°C, затем его пары проходили через пиролизную зону с температурой 650°C, в которой циклический димер распадался с образованием реакционноспособного мономера *n*-ксилилена. Конденсация мономера на подложке сопровождалась его полимеризацией. Температуру кремниевых подложек поддерживали равной 23°C в одной серии образцов и 0°C в другой. Степень заполнения подложки θ варьировали, изменяя время осаждения при постоянном

потоке мономера, задаваемом температурой сублимации циклического димера.

Одной из серьезных проблем при исследовании островковых пленок ППК, которая была отмечена в работе [15], является загрязнение подложек низкомолекулярными продуктами, образующимися в ходе разогрева пиролизной зоны. В наших экспериментах эта проблема была решена путем установки специального затвора, перекрывающего поток мономера, что также позволило более точно регулировать время осаждения мономера при постоянном его потоке.

Морфологию образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе “Multimode 8” с контроллером “Nanoscope V” (“Bruker-Nano Inc.”, США) в полуконтактном режиме (Tapping mode) на воздухе при комнатной температуре. В качестве зондов использовали кремниевые кантилеверы RTESP-300 (“Bruker-Nano Inc.”, США) с номинальной резонансной частотой ~300 кГц, силовой константой ~40 Н/м и радиусом кривизны зонда ~8 нм. Размер области сканирования составлял 1×1 мкм с разрешением 512×512 точек. Для каждого образца отсняли 8–10 АСМ-изображений.

Анализ АСМ-изображений проводили в программе Gwyddion [20]. Для определения эффективной толщины островкового полимерного покрытия $d_{эфф.}$ для всех АСМ-изображений, полученных для данного образца, построили гистограммы распределения высот (рис. 1а, 1б). Из полученных гистограмм вычитали пик, соответствующий поверхности кремниевой подложки, не занятой полимером. Затем из среднего значения полученного распределения вычитали значение среднего уровня подложки. Для каждого образца эффективную толщину покрытия усредняли по нескольким АСМ-изображениям.

Дальнейшую обработку изображений проводили при помощи скриптов, написанных в программной среде Matlab (“The MathWorks, Inc.”). Поскольку эффективная толщина островковых полимерных пленок сравнима с шероховатостью подложки, возникает проблема разделения изображения на объекты (островки полимерного покрытия) и фон (кремниевую подложку) [21]. Для выделения островков на АСМ-изображении используют как пороговые методы, так и методы, основанные на поиске границ объектов. Но, применяя пороговые преобразования напрямую, невозможно выделить объекты, расположенные в углублениях подложки, а шумы, присутствующие на изображении, приводят к появлению большого количества мелких объектов, не соответствующих реальным островкам [21].

В настоящей работе исходные АСМ-изображения обрабатывали с помощью оператора Лапласа от фильтра Гаусса (LoG-фильтром). При-

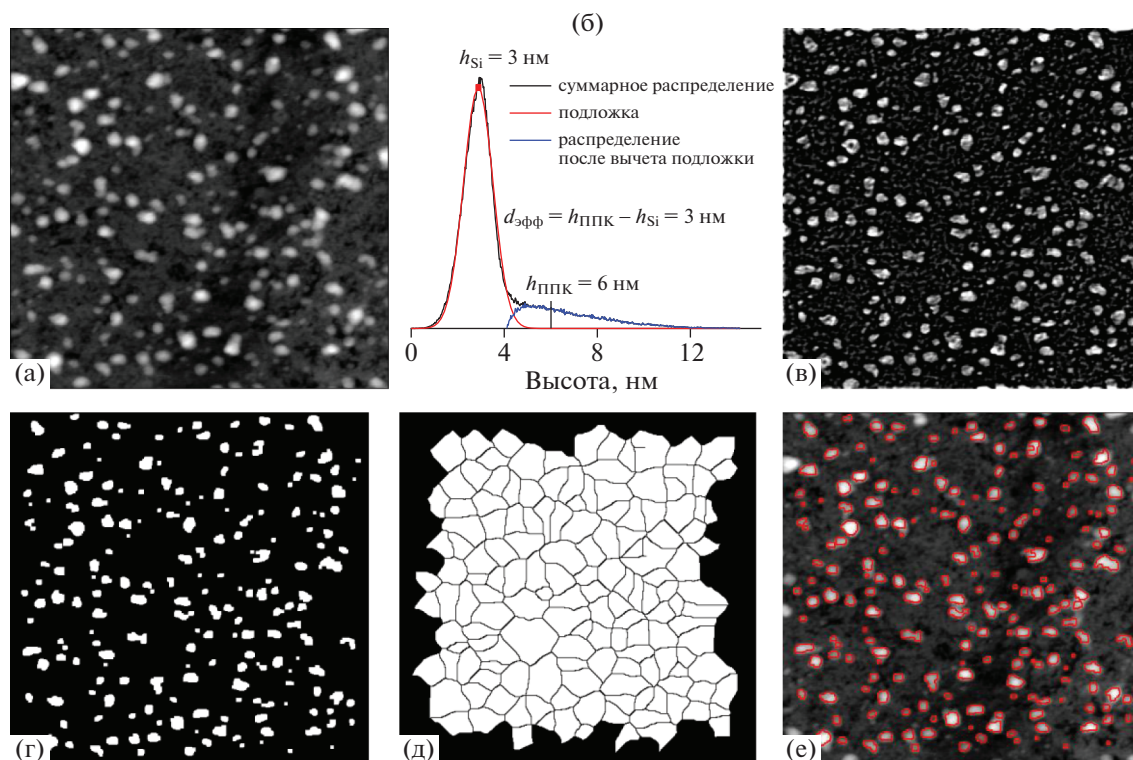


Рис. 1. Пример обработки АСМ-изображения для образца островкового поли-*n*-ксилиленового покрытия, сформированного на кремниевой подложке при температуре осаждения 0°C и времени осаждения 4 мин: а – исходное АСМ-изображение; б – гистограмма распределения высот для АСМ-изображения и определение эффективной толщины островкового полимерного покрытия; в – то же изображение после обработки LoG-фильтром, размер фильтра 10×10 пикселей, $\sigma = 0.4$; г – то же изображение после применения порогового преобразования по Оцу, исключения островков с площадью меньше порогового значения и островков касающихся границ; д – разбиение АСМ-изображения на многоугольники Вороного с центрами в центрах масс отдельных островков (многоугольники, касающиеся границы изображения, исключены из рассмотрения); е – АСМ-изображение с выделенными островками.

менение фильтра Гаусса помогает избавиться от шумов, а оператор Лапласа выделяет границы объекта [22]. Должны получаться замкнутые контуры, являющиеся границами объектов. Однако из-за шумов на контурах часто образуются разрывы. Поэтому процедуры обнаружения контуров часто дополняют алгоритмами, обеспечивающими связывание точек в замкнутые контуры.

В данном случае фильтрация изображения LoG-фильтром (рис. 1в) в достаточной мере убирала шумы и усиливала контраст изображения, чтобы можно было выделить объекты с помощью порогового преобразования по методу Оцу (рис. 1г) [22]. Островки, касающиеся границ изображения, исключали из анализа. Точность нахождения островков контролировали визуально. Кроме того, из анализа также исключали объекты площадью менее 30 пикселей, что соответствует радиусу полимерного островка ~ 6 нм (рис. 1г–1е).

Для выделенных на изображениях островков определяли координаты их центра и эквивалентный радиус, а также степень заполнения поверх-

ности подложки полимерными островками. Центры островков использовали для построения зон Вороного. Зоной Вороного является выпуклый многоугольник, каждая точка в котором находится ближе к центру находящегося в нем островка, чем к центрам всех остальных. Для получения подобных многоугольников к островкам сначала применяли операцию эрозии, в результате которой островок превращался в точку – центр зоны Вороного, а затем – операцию дилатации, в ходе которой точки “растут” до момента соприкосновения с границей соседней зоны Вороного [22]. Из рассмотрения исключали зоны Вороного, касающиеся границ (рис. 1д). Полученные данные усредняли по всем изображениям для каждого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены репрезентативные атомно-силовые изображения островковых ППК-покрытий на кремниевых пластинах, сформированные при двух значениях температуры подложки 23 и 0°C, а также различных временах

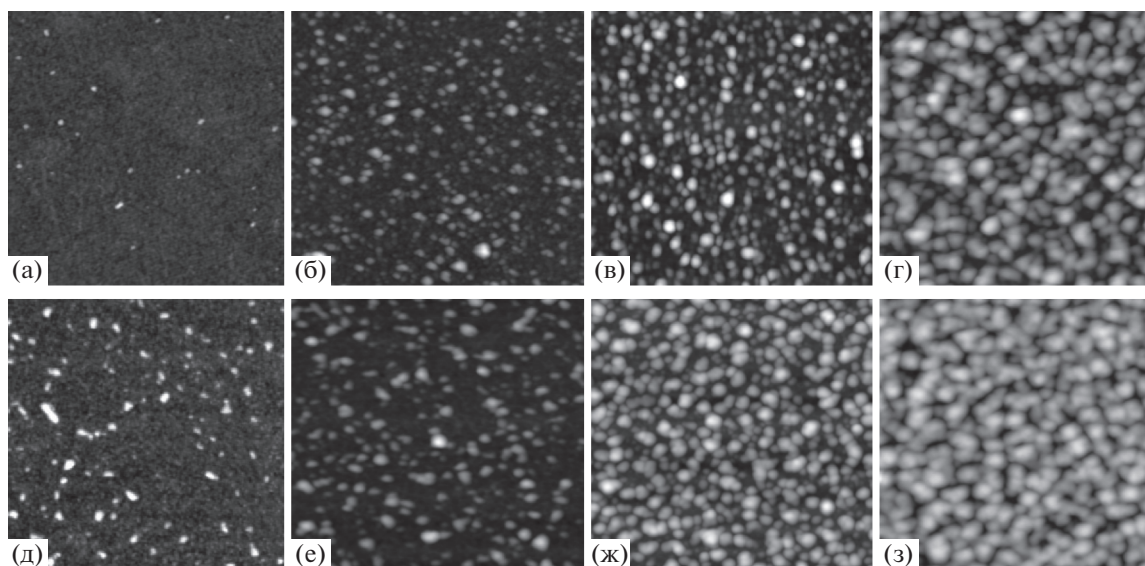


Рис. 2. АСМ-изображения ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$) островковых ППК-покрытий, полученных на кремниевых пластинах при времени осаждения мономера 5, 40, 80, 240 мин и температуре подложки 23°C (а–г), а также 1, 5, 14, 19 мин и температуре подложки 0°C (д–з). Эффективная толщина ППК-покрытия $d_{\text{эфф}} = 0.3$ (а), 1.0 (б), 4.5 (в), 10.0 (г), 0.3 (д), 1.4 (е), 4.6 (ж) и 14.0 нм (з); степень заполнения подложки $\theta = 0.01$ (а), 0.14 (б), 0.43 (в), 0.57 (г), 0.04 (д), 0.15 (е), 0.46 (ж) и 0.64 (з).

осаждения. С увеличением степени заполнения подложки растет как латеральный, так и вертикальный размер полимерных островков. Островки имеют округлую форму и компактную границу, что существенно отличает их от фрактальных дендритных кластеров, характерных для агрегации, ограниченной диффузией (DLA) [2]. Аналогичные компактные трехмерные островки наблюдали для начальных стадий роста поли-хлор-*n*-ксилиленовых покрытий в работе [16], в которой авторы предположили, что компактная форма островков является следствием релаксации полимерных цепей и существенных межмолекулярных взаимодействий.

Мономерное звено поли-*n*-ксилилена обладает максимальной поляризуемостью параллельно плоскости ароматического кольца, поэтому наибольшее значение дисперсионных (ван-дер-ваальсовых) сил взаимодействия достигается в геометрии, когда плоскости ароматических колец параллельны друг другу (и перпендикулярны плоскости подложки SiO_2). Хотя дисперсионные взаимодействия короткодействующие ($E \sim 1/r^6$) и относительно слабые, они могут оказывать существенное влияние на структуру молекулярных нанокластеров и межмолекулярное взаимодействие в них [23]. Так, в работе [24] процесс формирования кластеров из олигомеров поли-хлор-*n*-ксилилена моделировали методами молекулярной динамики. Было показано, что с увеличением длины олигомерной цепи увеличивается доля мономерных звеньев с ориентацией ароматических колец перпендикулярной плоскости подложки и

формируются стабильные полимерные кластеры. При этом молекулярная подвижность резко падает с увеличением молекулярной массы олигомеров. Перпендикулярная относительно плоскости подложки ориентация бензольных колец в кристаллитах в блочных пленках поли-*n*-ксилилена была подтверждена также методом рентгеновской дифракции [25].

Зависимость степени заполнения подложки θ от времени осаждения показана на рис. 3а. Видно, что температура подложки существенно влияет на скорость роста ППК-покрытия. Уменьшение скорости роста пленки при повышении температуры подложки характерно и для трехмерного роста пленок ППК, а также его производных, и может быть объяснено увеличением десорбции мономера [26]. При температуре осаждения 0°C зависимость степени заполнения подложки θ от времени близка к линейной $\beta = 1.0 \pm 0.1$ (рис. 3а), что типично для режима роста островковых пленок, когда десорбцией мономера с подложки можно пренебречь [2, 27, 28]. Однако при температуре подложки 23°C данная зависимость уже слабо степенная $\theta \sim t^\beta$, где показатель степенной зависимости $\beta = 0.7 \pm 0.1$ (рис. 3а). Этот эффект можно объяснить десорбцией мономера с подложки.

Поскольку концентрация центров, к которым может присоединиться мономер (активных концов растущей полимерной цепи), на поверхности полимерного островка невелика [14], специфику агрегации при росте полимерных островковых покрытий можно описать следующим образом.

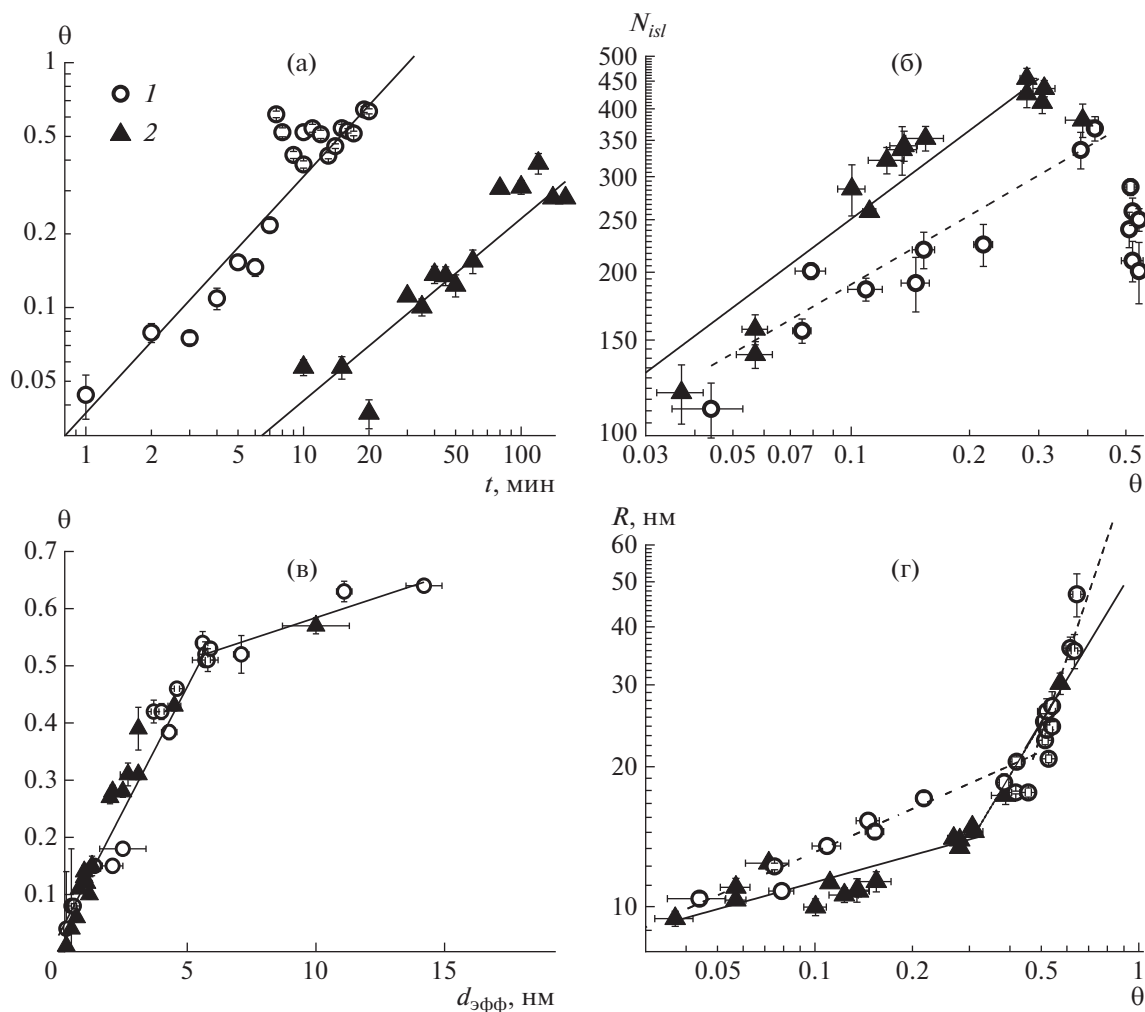


Рис. 3. Зависимости степени заполнения поверхности θ от времени осаждения мономера (а), концентрации островков N_{isl} от степени заполнения подложки θ (б), степени заполнения поверхности θ как функции эффективной толщины пленки $d_{эфф}$ (в) и среднего радиуса островка R от степени заполнения подложки θ (г) при температуре подложки 0 (1) и 23°C (2).

Адсорбированный на поверхности подложки мономер, достигнув поверхности полимерного островка, может (преодолев небольшой энергетический барьер, связанный с изменением ориентации мономера относительно подложки) присоединиться к нему и удерживаться на его поверхности за счет относительно слабых дисперсионных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий. Затем мономер может, диффундируя по поверхности полимерного островка, найти активный конец полимерной цепи и, преодолев энергетический барьер, связанный с химической реакцией роста цепи $E_p \sim 36$ кДж/моль [29, 30], вступить в реакцию полимеризации; либо, встретившись с другим мономером на поверхности островка, инициировать новую полимерную цепь [29]; либо, преодолев относительно небольшой энергетический барьер, связанный с дисперсионным взаимодействием,

отсоединиться от полимерного островка и продолжить диффундировать по подложке.

Скорость реакции роста цепи для полимеризации *n*-ксилиленов на несколько порядков превышает скорость инициирования новых полимерных цепей [1, 29], а сравнительно низкий барьер, связанный с дисперсионным взаимодействием, позволяет предположить, что отсоединение мономера от полимерного островка является наиболее вероятным событием. С ростом температуры осаждения вероятность отсоединения мономера от полимерного островка также возрастает, тем самым увеличивая время нахождения мономера на подложке до его вступления в реакцию роста цепи (или в реакцию инициирования) и, как следствие, растет вероятность десорбции мономера обратно в газовую фазу. Идея описания полимеризации *n*-ксилиленов из газовой фазы на

поверхности как двухступенчатого процесса, который включает в себя обратимую физическую адсорбцию мономера на поверхности растущей пленки и последующую химическую адсорбцию (реакцию роста цепи между мономером и радикальным концом полимерной цепи), была использована в работе [26] для моделирования трехмерного роста поли-*n*-ксилиленовых пленок. В случае двумерного роста островков на начальных стадиях формирования полимерных покрытий, стадией “физической адсорбции” можно назвать обратимый процесс присоединения адсорбированного на подложке мономера к полимерному островку, а “химической адсорбцией” — участие “физически адсорбированного” на поверхности полимерного островка мономера в химических реакциях инициирования или роста цепи.

В пользу этой модели агрегации свидетельствует также наблюдаемая необычная зависимость концентрации островков на единицу площади N_{isl} от температуры (рис. 3б). Обычно эта зависимость подчиняется уравнению Аррениуса, и рост температуры осаждения влечет уменьшение плотности островков по закону $\ln N_{isl} \sim 1/T$. Отклонение от этой зависимости в ряде работ объясняли продолжающейся после процесса осаждения нуклеацией [31], десорбцией при высокой температуре [32], изменением в механизме роста [33]. В нашем случае, рост температуры осаждения приводит к увеличению плотности полимерных островков N_{isl} (рис. 3б), максимальное значение N_{isl} при температуре осаждения 0°C $350 \pm 40 \text{ мкм}^{-2}$ достигается при степени заполнения подложки $\theta_c \sim 0.4$, в то время как при температуре осаждения 23°C максимальное значение $N_{isl} = 430 \pm 40 \text{ мкм}^{-2}$ при $\theta_c \sim 0.3$. После достижения предельной плотности островков их количество снижается вследствие коалесценции. Допустим, что наблюдаемую обратную зависимость предельной плотности островков от температуры можно также объяснить увеличением вероятности отсоединения мономера от островка при росте температуры, что приводит к увеличению локальной концентрации мономера на подложке и, как следствие, к увеличению скорости нуклеации новых островков. Аналогично, в работе [34], где исследовали рост алюминиевых кластеров на кремнии, инвертированную зависимость плотности островков от температуры авторы связали с обратимостью присоединения адатома к кластеру. Уменьшение концентрации, при которой происходит переход к режиму коалесценции θ_c , с ростом температуры осаждения (рис. 3б, 3г) также можно объяснить увеличением вероятности отсоединения “физически” связанного мономера от полимерного островка. Как отмечено в обзоре [27], уменьшение локальной концентрации адсорбированного на подложке мономера вблизи

растущего островка за счет присоединения приводит к уменьшению вероятности зарождения нового островка в окрестности уже существующего, что сдвигает θ_c к большим степеням заполнения. Можно предположить, что с ростом температуры осаждения растущие полимерные островки становятся все менее эффективным стоком для адсорбированного мономера и величина данного эффекта снижается.

В модели DLA при постоянных величинах скорости осаждения F и коэффициента диффузии D , в режиме стационарного роста до стадии коалесценции, плотность островков N_{isl} и степень заполнения подложки θ связаны между собой скейлинговым соотношением $N_{isl} \sim \theta^q$, где $q = 1/(i + 2)$, i — размер критического зародыша [6, 11, 35]. Таким образом, при $i = 1$, $q = 1/3$. В работе [14], в которой с помощью метода Монте-Карло моделировали начальные стадии роста полимерных покрытий, значение q было вычислено, как 0.31 ± 0.02 , что в пределах статистического разброса равно значению, характерному для модели DLA при $i = 1$. Однако в обеих этих моделях процесс присоединения мономера к островку (или к концу полимерной цепи) рассматривался как необратимый с вероятностью равной единице. Моделирование влияния ненулевого энергетического барьера для присоединения мономера к растущему островку, ведущего к вероятности присоединения меньше единицы, было предпринято в работе [36]. Показано, что снижение вероятности присоединения ведет, во-первых, к увеличению плотности островков на единицу площади N_{isl} , а во-вторых, с ростом энергетического барьера значение q плавно меняется от значения, соответствующего модели DLA, до $q = 1$ для бесконечно высокого энергетического барьера для агрегации. В данном же случае $q = 0.42 \pm 0.06$ для температуры осаждения равной 0°C и $q = 0.54 \pm 0.06$ для температуры осаждения равной 23°C (рис. 3б), что опять же можно объяснить увеличением вероятности отсоединения мономера от полимерного островка с ростом температуры осаждения.

На рис. 3в приведена зависимость степени заполнения подложки θ от эффективной толщины ППК-покрытия $d_{эфф}$. Видно, что в пределах статистического разброса данные зависимости для температуры осаждения 0°C и для температуры осаждения 23°C совпадают. При $\theta \sim 0.5$ на этой зависимости виден характерный излом, и тангенс угла наклона зависимости $\theta(d_{эфф})$ уменьшается примерно в 6 раз, т.е. скорость роста островковых пленок в вертикальном направлении по сравнению со скоростью роста в латеральном направлении значительно увеличивается. Аналогичный эффект был описан в работе [15] для островковых пленок поли-хлор-*n*-ксилилена и интерпретирован авторами преимущественным заполнением

участков между соприкасающимися полимерными островками, т.е. переходом к трехмерному росту пленки, когда рост осуществляется преимущественно не за счет диффузии адсорбированных молекул мономера по подложке, а за счет потока молекул на растущую пленку из газовой фазы.

Если зависимости эффективной толщины ППК-покрытия $d_{\text{эфф}}$ от степени заполнения подложки θ совпали в пределах статистического разброса для обоих значений температуры осаждения, то зависимость среднего радиуса полимерных островков R от θ до перехода к режиму коалесценции существенно зависит от температуры осаждения (рис. 3г). При этом зависимость R от θ при фиксированных скорости роста островковой пленки и коэффициенте поверхностной диффузии мономера (или величине потока мономера и температуре подложки) может быть описана с помощью скейлингового соотношения $R \sim \theta^n$, где $n = 0.31 \pm 0.04$ при температуре осаждения 0°C и $n = 0.19 \pm 0.03$ при температуре осаждения 23°C (рис. 3г) [6, 35]. Таким образом, увеличение температуры осаждения приводит к большей концентрации островков на единицу площади N_{isl} (рис. 3б), но при этом к меньшему среднему радиусу островка R (рис. 3г) при равных степенях заполнения подложки θ , что можно объяснить увеличением вероятности отсоединения мономера от полимерного островка с ростом температуры осаждения. В модели DLA роста островковых пленок скейлинговые коэффициенты q и n связаны между собой соотношением $q + nd = 1$, где $d = 2$ для роста двумерных островков и $d = 3$ для роста трехмерных островков, соответственно [33]. Это же соотношение выполнялось и при моделировании начальных стадий роста полимерных покрытий в работе [14], где $q = 0.31 \pm 0.02$, $2n = 0.69 \pm 0.02$. В нашем же случае при температуре осаждения 0°C $q + 2n = 1.04 \pm 0.10$, при температуре осаждения 23°C $q + 2n = 0.92 \pm 0.08$, т.е. в пределах ошибки измерений соотношение $q + nd = 1$ выполняется для роста двумерных островков. В то же время, в работе [15], где исследовали рост островковых поли-хлор- n -ксилиленовых покрытий на кремниевой подложке при комнатной температуре осаждения, соотношение $q + 2n = 1$ не выполнялось — здесь $q = 0.23 \pm 0.04$, $n = 0.26 \pm 0.07$.

Рассмотрим распределение полимерных островков по размерам, на которое, как показано в ряде работ, основное влияние оказывает механизм агрегации [3, 37, 38]. Согласно теории динамического скейлинга роста островковых пленок в стационарном режиме агрегации до коалесценции, когда средний размер островков R является единственным характерным размером в системе, распределение островков по размерам s при степени заполнения подложки θ , описывается скей-

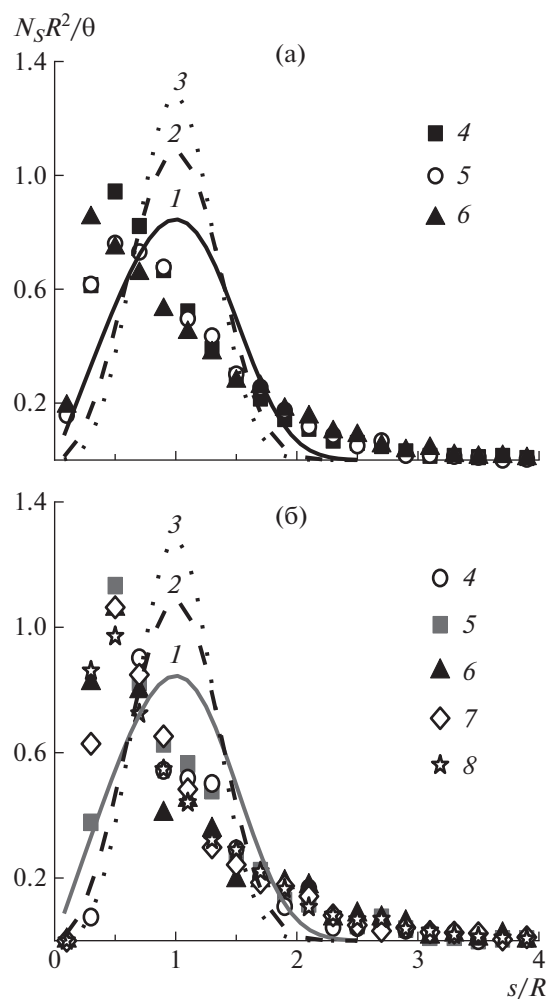


Рис. 4. Графики скейлинговой функции распределения островков по размерам $f(s/R)$ при температуре осаждения 0°C (а) и 23°C (б): а — вычисленные значения $f(s/R)$ при степенях заполнения подложки $\theta = 0.08 \pm 0.01$ (4), 0.11 ± 0.01 (5) и 0.15 ± 0.01 (6); б — 0.04 ± 0.01 (4), 0.06 ± 0.01 (5), 0.11 ± 0.01 (6), 0.14 ± 0.01 (7) и 0.15 ± 0.01 (8). Кривые 1–3 — теоретические зависимости, полученные в приближении агрегации, ограниченной диффузией, для размера критического зародыша ($i = 1, 2$ и 3 соответственно).

линговым соотношением: $N_s(\theta) = \theta R^{-2} f(u)$, где $u = s/R$, $f(u)$ — безразмерная скейлинговая функция. На рис. 4 представлены графики функции $f(u)$ для обоих значений температуры осаждения для степеней заполнения подложки θ в диапазоне от 0.04 до 0.15, т.е. до перехода к режиму коалесценции, а также теоретические зависимости, полученные в приближении агрегации, ограниченной диффузией, для размера критического зародыша $i = 1, 2$ и 3 [3]. Видно, что рассчитанные масштабированные распределения по размерам для каждой температуры осаждения достаточно хорошо накладываются на одну и ту же кривую.

Однако в отличие от теоретических функций $f(u)$ для модели DLA, которые симметричны относительно $s/R = 1$, вычисленные из экспериментальных данных функции $f(u)$ асимметричны (коэффициент асимметрии $\gamma_1 = \mu_3/\sigma$, где μ_3 – третий центральный момент, σ – стандартное отклонение, положителен и равен 1.4 ± 0.2 для температуры осаждения 0°C , и 1.8 ± 0.2 для температуры осаждения 23°C). Похожую асимметричную масштабированную функцию распределения по размерам $f(u)$ наблюдали в работе [9], посвященную исследованию начальных стадий роста полиэтиленовых островковых пленок, где авторы объяснили этот эффект заметной коалесценцией островков даже при малых степенях заполнения подложки, а также в работе [16], где исследовали рост пленок поли-хлор- n -ксилилена, полученных осаждением из газовой фазы. Заметим, что в работе [37], в которой моделировали обратимую агрегацию с возможным отсоединением мономера от островка, рост температуры также приводил к все более асимметричной скейлинговой функции распределения островков по размерам, которая в пределе высоких значений температуры переходила в монотонно убывающую функцию. Таким образом, анализ распределения островков по размерам также указывает на возможный существенный вклад отсоединения мономера от полимерного островка (обратимости агрегации) на процесс роста островковых пленок.

При анализе распределения островков по размерам, построенного по данным АСМ, стоит обсудить эффект конечного размера зонда и связанного с ним кажущегося увеличения латеральных размеров трехмерных объектов. Данное уширение различно для островков разных размеров и формы. Кроме того, при исследовании относительно мягких полимерных островков даже в деликатных условиях сканирования в полуконтактном режиме возможна деформация исследуемых объектов, величина которой также зависит от их формы и размера, которые неизвестны априори. Все это делает невозможным строгое решение задачи деконволюции АСМ-изображения даже при известной форме АСМ-зонда. Однако в данной работе для построения распределения островков по размерам были использованы образцы со степенью заполнения подложки $\theta < 0.15$, что существенно ниже концентрации, соответствующей переходу к режиму коалесценции θ_c (см. рис. 3а, 3г). Полимерные островки при данных степенях заполнения подложки существенно отделены друг от друга, а их латеральный размер заметно превышает высоту (см. рис. 3в, 3г). Притом последняя относительно невелика по сравнению с радиусом кривизны АСМ-зонда. Исходя из этого, можно ожидать, что рассчитанные из АСМ-изображений распределения достаточно пологих островков по размерам качественно не изменятся при

учете эффекта конечного размера АСМ-зонда. Еще одним аргументом в пользу этого предположения является то, что перемасштабированные распределения островков по размерам $f(u)$ накладываются на одну и ту же кривую (рис. 4). Поскольку геометрические размеры островков при разных степенях заполнения подложки также различны (см. рис. 3в, 3г), то и эффект уширения для них должен быть разным.

Кроме анализа распределения островков по размерам, в последнее время появился ряд работ как экспериментальных, так и теоретических, в которых анализируют распределение так называемых “зон захвата” (capture zones) островков [4–6], т.е. участков поверхности вокруг островка, который ближе к этому островку, чем к какому-нибудь другому. Предполагается, если мономер адсорбируется в “зону захвата” данного островка, то с наибольшей вероятностью он присоединится именно к нему, и скорость роста островка оказывается пропорциональной площади его “зоны захвата”, которая с достаточной точностью может быть приближена с помощью многоугольника Вороного, связанного с центром масс для каждого индивидуального островка.

Согласно работе [4], функция распределения “зон захвата” по размеру может быть аппроксимирована обобщенным распределением Вигнера:

$$P_\beta(s) = \alpha_\beta s^\beta \exp(-b_\beta s^2), \quad (1)$$

где s – площадь “зоны захвата”, деленная на ее среднее значение, коэффициенты a_β и b_β зависят от параметра β ($\beta = i + 2$ для модели агрегации, ограниченной диффузией, и $\beta = (i + 3)/2$ для модели агрегации, ограниченной реакцией (RLA) [11]):

$$a_\beta = 2\Gamma\left(\frac{\beta+2}{2}\right)^{\beta+1} / \Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)^{\beta+2} \quad (2)$$

$$b_\beta = \left[\Gamma\left(\frac{\beta+2}{2}\right) / \Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right) \right] \quad (3)$$

На рис. 5 представлены рассчитанные для обоих значений температуры осаждения графики распределения “зон захвата” по размеру. Видно, что в пределах статистического разброса экспериментальные точки ложатся на одну кривую для обоих значений температуры осаждения в соответствии с теорией динамического скейлинга. Кроме того, эти точки близки к теоретической кривой со значением скейлингового коэффициента $\beta = 2$, что соответствует размеру критического зародыша (измеряемому в количестве молекул мономера) $i = 1$ для модели RLA, т.е. димер и кластеры большего размера являются стабильными. Данное значение согласуется со вторым порядком по мономеру реакции инициирования для полимеризации n -ксилилена, полученным на ос-

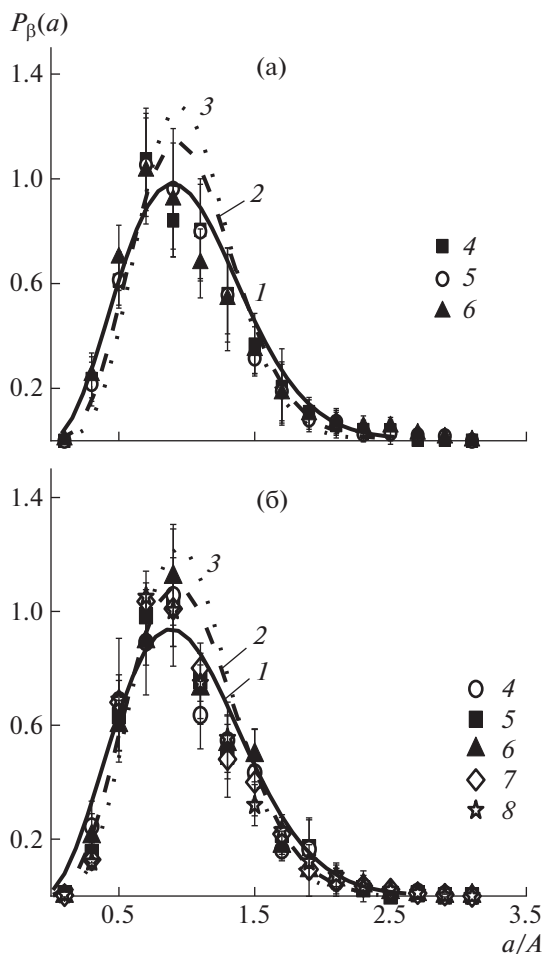


Рис. 5. Графики масштабированного распределения “зон захвата” $P_\beta(a)$ (многоугольников Вороного вокруг центра масс каждого островка) по размерам при температуре осаждения 0 (а) и 23°C (б): вычисленные значения $P_\beta(a)$ при степенях заполнения подложки $\theta = 0.08 \pm 0.01$ (4), 0.11 ± 0.01 (5) и 0.15 ± 0.01 (6); 6 – 0.04 ± 0.01 (4), 0.06 ± 0.01 (5), 0.11 ± 0.01 (6), 0.14 ± 0.01 (7) и 0.15 ± 0.01 (8). Кривые 1–3 – теоретические зависимости для $\beta = 2, 3$ и 4 соответственно.

нове квантово-химических вычислений в работе [39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована эволюция морфологии островковых пленок поли-*n*-ксилилена, сформированных на кремниевых подложках методом полимеризации на поверхности из газовой фазы при двух различных значениях температуры осаждения – 0 и 23°C, и фиксированной величине потока мономера из газовой фазы. Изучена зависимость степени заполнения подложки, эффективной толщины островкового покрытия, концентрации на единицу площади и среднего размера полимерных островков от времени осаждения. Показано,

что наблюдаемые зависимости не могут быть полностью описаны в рамках классических моделей, основанных на агрегации, ограниченной диффузией. Так, например, увеличение температуры осаждения приводит не к уменьшению, а к увеличению концентрации островков на единицу площади поверхности подложки, а значение скейлингового коэффициента q , который связывает концентрацию островков N_{isl} и степень заполнения подложки θ в режиме стационарного роста до стадии коалесценции $N_{isl} \sim \theta^q$, зависит от температуры осаждения. Наблюдаемые зависимости можно объяснить, если принять во внимание обратимость процесса агрегации, т.е. возможность многократного присоединения адсорбированного мономера к растущему полимерному островку и отсоединения от него, без участия в реакции полимеризации.

Также в работе проанализирована эволюция распределения полимерных островков по размерам и распределения по размерам их “зон захвата” в процессе роста островковых пленок в стационарном режиме при изменении степени заполнения подложки θ от 0.04 до 0.15. Показано, что данные распределения после соответствующего перемасштабирования для каждой температуры осаждения хорошо накладываются на одну и ту же кривую, в соответствии с предположениями теории динамического скейлинга. Однако распределения островков по размерам существенно отличаются от теоретических распределений, соответствующих моделям агрегации, ограниченной диффузией, а их характерный вид также указывает на возможный существенный вклад обратимости присоединения адсорбированного мономера к растущему полимерному островку на процесс роста островковых поли-*n*-ксилиеновых покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 18-33-00600, 18-00-00427).

Измерения методом АСМ выполнены на оборудовании РЦ ЗЭМ Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beach W.F. // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 2004.
2. Amar J.G., Family F., Lam P.M. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 12. P. 8781.
3. Amar J.G., Family F. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 11. P. 2066.
4. Einstein T.L., Pimpinelli A., González D.L. // J. Cryst. Growth. 2014. V. 401. P. 67.
5. Einstein T.L., Morales-Cifuentes J.R., Gonzalez D.L., Pimpinelli A. // J. Phys., Conf. Ser. 2015. V. 640. P. 012024-1.

6. Han Y., Li M., Evans J.W. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 211911.
7. Mulheran P.A., Blackman J.A. // Phil. Mag. Lett. 1995. V. 72. № 1. P. 55.
8. Winkler A. // Surf. Sci. 2016. V. 643. P. 124.
9. Choukourov A., Melnichuk I., Gordeev I., Kylián O., Hanuš J., Kousal J., Solař P., Hanyková L., Brus J., Slavínská D., Biederman H. // Thin Solid Films. 2014. V. 565. P. 249.
10. Tumbek L., Gleichweit C., Zojer K., Winkler A. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 8. P. 085402-1.
11. Pimpinelli A., Tumbek L., Winkler A. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 995.
12. Venables A., Brune H. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 195404-1.
13. Kandel D. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 3. P. 499.
14. Zhao Y.P., Hopper A.R., Wang G.C., Lu T.M. // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. № 4. P. 4310.
15. Lee I.J., Yun M., Lee S.M., Kim J.Y. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 11. P. 115427.
16. Lee I.J., Yun M. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 12. P. 5450.
17. Kirkpatrick D., Wunderlich B. // Makromol. Chem. 1985. V. 186. P. 2595.
18. Gorham W.F. // J. Polymer Sci. A1. 1966. V. 4. № 12. P. 3027.
19. Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology. Materials Science and Process Technology / Eds. by K.A. Reinhardt, W. Kern. New York: William Andrew, 2008.
20. www.gwyddion.net [Электронный ресурс]
21. Бухараев А.А., Зиганишина С.А., Чукланов А.П. // Росс. нанотехнологии. 2010. Т. 56. № 5–6. С. 87.
22. Гонсалес Р., Вудс Р. Цифровая обработка изображений. М.: Техносфера, 2012.
23. Senkevich J.J., Desu S.B., Simkovic V. // Polymer. 2000. V. 41. № 7. P. 2379.
24. Gieldon A., Czaplewski C., Smalara K., Bobrowski M. // J. Mol. Model. 2011. V. 17. P. 2725.
25. Park S.Y., Blackwell J., Chvalun S.N., Nikolaev A.A., Mailyan K.A., Pebalk A.V., Kardash I.E. // Polymer. 2000. V. 41. P. 2937.
26. Fortin J.B., Lu T.M. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 5. P. 1945.
27. Evans J.W., Thiel P.A., Bartelt M.C. // Surf. Sci. Rep. 2006. V. 61. P. 1.
28. Blackman J.A., Mulheran P.A. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11 681.
29. Errede L.A., Gregorian R.S., Hoyt J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 19. P. 5218.
30. Streltsov D.R., Buzin A.I., Dmitryakov P.V., Kamasa P., Ivanov D.A., Chvalun S.N. // Thermochim. Acta. 2016. V. 643. P. 65.
31. Berlanda G., Campione M., Moret M., Sassell A., Borghesi A. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 085409-1.
32. Ribič P.R., Kalihari V., Frisbie C.D., Bratina G. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 115307-1.
33. Yang J., Wang T., Wang H., Zhu F., Li G., Yan D. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. № 26. P. 7816.
34. Albia J., Albao M.A. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2015. V. 33. № 2. P. 021404-1.
35. Zuo J.K., Wendelken J.F. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 17. P. 2227.
36. Han Y., Gaudry E., Oliveira T.J., Evans J.W. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 21. P. 211904-1.
37. Albia J.R., Albao M.A. // Phys. Rev. E. 2017. V. 95. № 4. P. 1.
38. González D.L., Pimpinelli A., Einstein T.L. // Phys. Rev. E. 2017. V. 96. № 1. P. 23.
39. Smalara K., Gieldon A., Bobrowski M., Rybicki J., Czaplewski C. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 4296.