科 学 通 报
第 39 卷 第 7 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994 年 4 月

聚甲基丙烯酸甲酯单层 LB 膜微结构的原子力显微镜观测 *

杨晓敏 顾 宁 鲁 武 陆祖宏 韦 钰

(东南大学国家教委分子与生物分子电子学开放实验室，南京 210018)

关键词 原子力显微镜、聚甲基丙烯酸甲酯、LB 膜

聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethy (methacrylate), PMMA) 作为电子束刻蚀中抗蚀层材料，由于其灵敏度低而分辨率高在亚微米以至纳米刻蚀中获得了大量应用. 但目前通常所用旋涂、喷涂等方法得到的抗蚀层在数十纳米厚度下存在均匀性差、多孔洞等缺陷，为此，Pease 等人[1] 提出采用 Langmuir-blodgett (LB) 技术制备的抗蚀层可有效地解决这些问题. 然而，使用常规的分析方法均不能在实空间和环境下从分子水平上对膜表面结构进行观测和表征. 本文首次用原子力显微镜 (AFM)[2] 直接观察了沉积在不同衬底表面上 PMMA LB 膜形成状态和微观结构. 实验中获得了较清晰、重复性好的分子链结构图象. 通过增大针尖与膜表面间的作用力，有能力对膜局域进行加工修饰并以此测定了单层膜的厚度. 目前关于聚甲基丙烯酸甲酯 LB 膜的 AFM 研究还未见报道.

1 实 验 方 法

粉末 PMMA 分子量约 8×10^4，分散用溶剂为氯仿 ($CHCl_3$)，AP 级. 将 PMMA 溶于 $CHCl_3$ 中形成浓度为 0.67mg/ml 的 PMMA-$CHCl_3$ 溶液，留待制膜. 亚相为二次重蒸馏水，pH＝6.7. 将 0.1 ml 的 PMMA-$CHCl_3$ 溶液用微量注射器均匀分配滴于槽中亚相水面上，让其自动迅速铺展开来，待 10 min 后水面上 $CHCl_3$ 溶剂挥发完后即控制挡板以 20 mm/min 速度压膜. 实验中分别保持膜压在 17 和 30 mN/m 的恒定压力下，以 0.5 mm/s 的速度使用垂直提拉法将单分子膜从气 - 液界面转移到新解理的 HOPG 和经去氧化层处理过单晶硅衬底上. 成膜温度为室温. 膜表面压由 Wilhelmy 吊片式膜天平监测，π-A 曲线见图 1 所示.

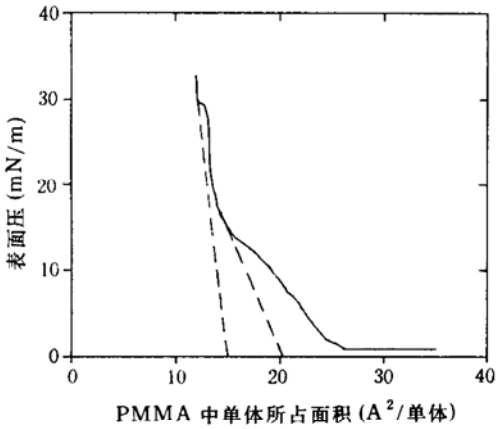


图 1 单分子膜 π-A 等温曲线

AFM 仪器为美国 DI 公司 Nanoscope III 系统. 在室温和大气环境下进行观测，采用标

1993-06-09 收稿，1993-11-17 收修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

准扫描头 A 和 J, 分别具有最大扫描线度 0.7 μm 和 125 μm. 用 200 μm 长的 Si_3N_4 微悬臂, 其力的弹性常数是 0.12 N/m. 所有图象在恒斥力模式下获取.

2 结果与讨论

图 2 为沉积在 HOPG 表面单层 PMMA 膜 AFM 形貌图, 扫描范围 1.5×1.5 μm^2. 从 AFM 图象看出膜表面呈稠状起伏结构, 具有柔软性的典型聚合膜表面特征. 经大量观察表明, LB 膜表面的平整性、均匀性及孔洞等结构缺陷出现的大小、密度均优于旋涂法所得到的膜, 后者表面除大量的区域出现膜的局域团状堆积、陷坑外, 还存在许多尺寸在数十纳米左右大的颗粒, 很显然, 膜的这些微结构特征是用其它分析手段所无法直接观察到的.

为观察分子级图象, 实验中重点寻找膜的平整区域并将针尖移到该处. 结果在许多区域都观察到分子有序结构. 发现这些有序结构通常是一组成平行排列似纤维状的结构. 此外, 在个别区域中也观察到了单个分离的长条形纤维状结构. 分析后认为这些被观察到的纤维状的结构是 PMMA 的单个聚合链或几个聚合链的凝聚. 因为这些聚合链是线型碳链, 具有疏水的性质, 故应位于亚相液面上, 同时主链上悬挂有C═O亲水基团, 它们伸入亚相之中, 可认为基本与液面垂直. 由于相邻的不同 C═O 亲水基团间存在相互作用, 主链应呈伸直状态. LB 技术迫使这些链在外力作用下局域内成二维有序排列. 这与 AFM 直接观察到的微观结构是一致的. 图 3 是典型的这种链结构的 AFM 图象, 成像力控制在 10nN 量级. 其中图 (a) 和 (b) 分别是保持膜压恒定在 17 和 30mN/m 时转移所形成单层膜中的链图象. 从图中可清楚地看出 PMMA 膜中的聚合链在石墨表面呈线型碳链紧密、平行有序排列结构. 这一观察结果不仅直接从实验上证实 Strove 等人[3] 研究所得的膜压在 15mN/m 以上即可形成致密 LB膜的推断. 而且, PMMA 材料所表现出的这种成膜特性对获得高分辨率、高质量的电子束刻蚀效果非常重要. 对比两幅图象还发现, 由不同膜压下所形成单分子膜中链间距疏紧程度不同. 测定图 (a) 和 (b) 中链间距分别约 0.65nm 和 0.36nm, 由此可推出它们的单体面积分别为 0.22nm^2 和 0.16nm^2. 而从图 1π-A 等温曲线上"凝聚态"部分延伸至横坐标上的交点数值分别为 0.20nm^2 和 0.15nm^2. 可见两者数据基本符合. 但从 AFM 图象获得的数据略偏大, 分析其主要是因为亚相液面上固态 Langmuir 膜与固体基底 HOPG 上 LB 膜所受界面张力差别较大, 另外 AFM 图象中链单体节长的测定也存在一定的误差. 多次重复实验发现, 在固体表面上聚合链排列的方向总是趋向于与拉膜方向平行而与压膜方向垂直.

实验中我们增大了针尖力以考察成像过程中对单分子膜的影响. 结果发现, 当力增大到 100nN 量级以上且在膜表面数次扫描后, 膜表面出现明显划痕. 实际上, 由于 PMMA 中各分子基团间具有较差的刚性, 链结构在扫描过程中很容易被针尖刮断或擦乱. 而且, 用 LB 技术所制备出的分子膜与基底间的结合是靠范德华力属物理吸附, 随着作用次数的增多, 单层膜最终完全被刮走而在部分区域处露出基底石墨表面碳原子结构图象. 图 4 是我们先用 600nN 力在 40×40 nm^2 的较小范围内作用 4min 后, 然后再用 10nN 力对包含上述作用过区域进行成像检查, 结果发现在膜中间产生一个新洞. 图中膜表面上的深色小圆斑为膜中存在的径孔 <5nm 的针孔缺陷. 接着我们在洞区域内成像, 清楚地观察到石墨表面碳原子的六角密排结构, 见图 4(c) 所示, 扫描范围 6×6nm^2. 图 4(b) 是洞区的三维横向剖面图. 两表面高度差测量结果约 1 nm, 该数值正好是 PMMA 单层膜的厚度. 利用该方法我们可进行有机超薄膜厚

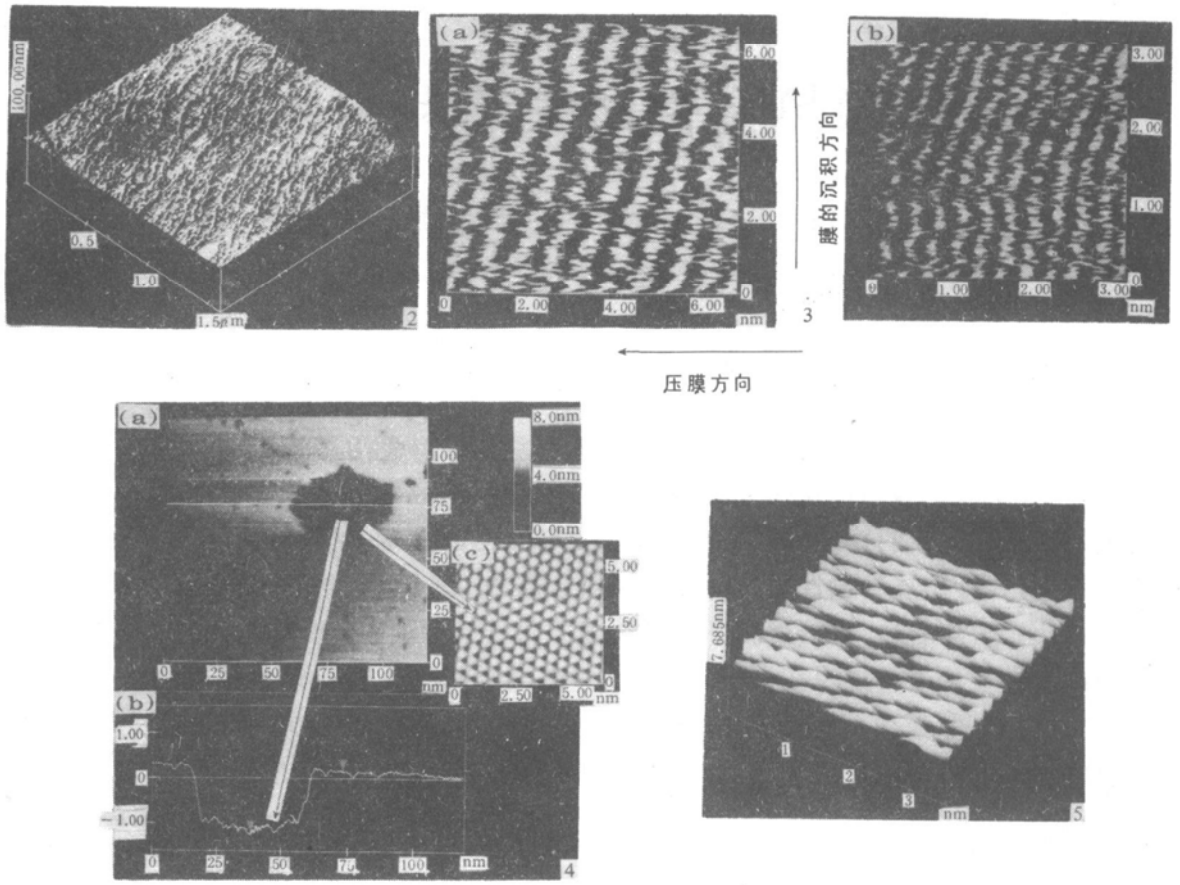


图 2—5

2. 单层 PMMA LB 膜表面形貌图，扫描范围 1.5×1.5 μm^2; 3. HOPG 表面链有序结构，(a) 膜压恒定在 17mN/m 制膜，扫描范围 7×7nm^2, (b) 膜压恒定在 30nN/m 制膜，扫描范围 3.2×3.2 nm^2; 4. AFM 针尖在分子膜表面作用结果，(a) 扫描范围 125×125nm^2, (b) 洞区三维横向剖面图，高度差约 1 nm, (c) 石墨表面碳原子结构，扫描范围 6×6nm^2; 5. 单晶硅表面链结构形貌图，主链呈“蜷曲”伸长排列，扫描范围 3.8×3.8nm^2

度的直接测量及在膜表面纳米级的刻蚀，甚至还可实现聚合链、化学键的断裂. 图 5 为在单晶硅衬底表面上的链结构形貌图，扫描范围 3.8×3.8n m^2. 统计测得，上膜前衬底经去氧化层处理后，表面粗糙度小于 1nm. 图中可见，除了与 HOPG 表面上所观察到的主链有序排列结构一致外，还发现链自身呈“蜷曲”伸长结构. 聚合长链的这种“蜷曲”相态已被分子动力学和实验证明存在，但迄今为止从未直接观察到. 我们在单晶硅表面上多次清晰地观察到. 我们认为这是压膜过程中，由于 PMMA 长链沿压膜方向滚动运动时，造成边链围绕主链缠绕的结果，在硅衬底上保持了这种结构的空间构象. 然而，这种特征在 HOPG 上却没有观察到，估计同基底表面性质和膜与基底之间的作用有很大关系，这一问题的深入研究仍在进行之中.

参　考　文　献

[1] Pease, R. F. W. *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1989, **B7**(6): 1745.
[2] 白春礼，扫描隧道显微术及其应用，上海科技出版社，1992.
[3] Strove, P. *et al.*, *Thin Solid Films*, 1987, **146**: 209.