

УДК 541(64+15):542.952

НАНЕСЕНИЕ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК
НА ПОДЛОЖКИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ
МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ЛУЧА

© 2003 г. М. А. Брук*, Е. Н. Жихарев**, А. В. Спирин*, В. А. Кальнов**

*Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

**Физико-технологический институт Российской академии наук
117218 Москва, Нахимовский пр., 36/1

Поступила в редакцию 06.02.2002 г.

Принята в печать 13.09.2002 г.

Рассмотрен метод нанесения тонких полимерных пленок на твердые поверхности путем полимеризации мономеров из паровой фазы под действием пучка электронов с энергией 1–100 кэВ. Получены однородные сплошные пленки из ПММА, полиметилакрилата, ПТФЭ, ПС, ПБ и т.д. различной толщины (в интервале 0,1–10 мкм) на пластинах кремния, нитрида кремния, золота и других субстратах. Обсуждаются особенности структурообразования в формирующихся пленках с использованием данных электронной микроскопии.

Тонкие (микронные) и сверхтонкие (нанометровые) полимерные слои (ТПС) на твердых подложках находят все более широкое применение в науке и технике. Области их использования охватывают микроэлектронику (полимерные резисты в производстве интегральных схем, диэлектрические, защитные и другие функциональные слои), сенсорные технологии, нелинейную оптику и т.п. Сравнительно новым, весьма перспективным направлением нанесения ТПС является полимеризация мономеров непосредственно на поверхности твердых подложек. В самые последние годы наблюдается резкий всплеск исследований в этой области, причем во многих работах используют методы регулируемой “живой” полимеризации, в том числе и радикальной, инициированной с поверхности твердой подложки, позволяющие получить полимерные слои с заданной ММ и полидисперсностью макромолекул [1–3].

В настоящей работе рассматриваются процессы нанесения ТПС методом полимеризации из паровой фазы под действием электронного луча при энергии электронов в пучке 1–100 кэВ (E-beam Vapour Deposition Polymerization, метод E-VDP).

E-mail: bruk@cc.nifhi.ac.ru (Брук Марк Аврамович).

Из особенностей этого метода можно отметить отсутствие органических растворителей; возможность нанесения полимерного слоя избирательно (на те участки поверхности подложки, которые экспонированы инициирующим пучком); широкие возможности автоматического управления параметрами электронного пучка и соответственно скоростью нанесения, топологией и свойствами формирующихся полимерных слоев.

Прикладные задачи, для решения которых можно эффективно использовать процессы E-VDP, целесообразно разделить на два основных направления: нанесение на подложки сплошных полимерных слоев с нужными свойствами и нанесение по заданной программе линий (или точек) для получения изображения литографической маски или других функциональных слоев, а также изображения в системах записи информации.

Основной задачей работ первого направления, по-видимому, является выявление технологических и иных преимуществ перед традиционными методами нанесения ТПС, в частности растворными. Значительные технологические отличия метода E-VDP от традиционных не требуют комментариев. Особо отметим, что методом E-VDP могут быть получены ТПС из тех полимеров, для

которых растворные методы нанесения неприменимы, например из ПТФЭ. В то же время ТПС на основе ПТФЭ, обладающего уникальным комплексом свойств и, в частности, сочетающего предельно низкую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 1.9\text{--}2.0$) с высокой хемо- и термостойкостью, представляют значительный практический интерес, например, для получения межслоевой изоляции в многослойных изделиях микроэлектроники и в некоторых других областях.

Использование метода Е-VDP в работах второго направления (для нанесения изображения в микролитографии и для других применений) позволяет сделать процесс нанесения изображения сухим и одностадийным и, по-видимому, позволит получить разрешение 0.02–0.03 мкм.

Сколько-нибудь систематические исследования процессов создания ТПС методом Е-VDP нам неизвестны. В то же время очевидно, что разработка парофазной технологии нанесения ТПС (как в виде сплошных пленок, так и в виде изображения с высоким разрешением), принципиально отличающейся от традиционных, может открыть новые возможности в ряде областей техники.

Нанесение ТПС путем VDP, инициируемой УФ-светом, изучалось в серии работ, результаты которых рассмотрены в обзоре [4] и в работе [5]. Были получены ТПС на основе ряда виниловых и диеновых мономеров (акрилонитрил, стирол, ММА, тетрафторэтилен (ТФЭ), этилен, бутадиен и другие). Скорость роста пленок обычно не превышала 10–50 нм/мин. Толщина пленок составляла 100–1000 нм. Установлено, что для большинства систем характерно падение скорости роста пленок при повышении температуры подложки, что связывают с адсорбционным механизмом полимеризации. При приемлемых скоростях роста для большинства систем характерен также весьма сильный разогрев подложек, достигающий нескольких сот градусов. Соответственно без специального охлаждения подложек скорость роста пленок была обычно невысока. Тонкие (около 50 нм) сплошные пленки с хорошими изолирующими свойствами были получены путем VDP из смесей некоторых виниловых и диеновых мономеров. Диэлектрическая проницаемость пленок и напряжение пробоя обычно были близки к значениям этих параметров для блочных полимеров.

Кинетические и структурные модели процессов УФ-VDP отсутствуют. Недостатком процессов получения ТПС методом VDP, инициируемой УФ-светом, помимо упомянутого сильного разогрева подложек и сравнительно невысокой скорости роста пленок является также крайне низкое поглощение энергии света в рабочей зоне полимеризации. Даже при самых высоких коэффициентах экстинкции мономеров (и полимеров) порядка $10^3\text{--}10^4$ л/моль см и толщине формирующегося слоя полимера $10^2\text{--}10^3$ нм полезное поглощение падающего светового потока не превышает нескольких сотых долей процента.

Мы полагаем, что использование для инициирования VDP электронного луча открывает новые возможности для синтеза ТПС, как в виде сплошных пленок, так и при нанесении высокоразрешающего изображения.

В данной статье рассматриваются результаты по нанесению методом Е-VDP сплошных ТПС на подложки различных типов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ТПС получали, проводя процесс в металлической вакуумной ячейке, помещенной непосредственно в камеру сканирующего электронного микроскопа "Camscan". Электроны (обычно с энергией 20 или 40 кэВ) вводили в ячейку через тонкую (0.5 мкм) полимерную мембрану размером 2×2 мм в виде расходящегося пучка. Условия эксперимента обеспечивали эффективный сток заряда с поверхности пластины, на которую наносили полимерную пленку. Откачуку пластины (в вакууме 10^{-4} мм рт.ст.) и полимеризацию проводили при комнатной температуре. Пары мономера вводили в ячейку из емкости с жидким мономером, температура которой была ниже комнатной. Давление паров мономера (1–30 мм рт.ст.) и ток в пучке электронов (1–6 мкА) в ходе опыта оставались постоянными. Полимерный слой на пластине формировался в виде пятна диаметром 4–5 или 8–10 мм в зависимости от расстояния между пластиной и мембраной. В центральной части пятна диаметром 2–3 мм плотность потока падающего излучения была максимальной и распределялась достаточно однородно (в различных опытах она составляла 0.5–10 Вт/см²). В периферийном кольце плотность потока излучения плавно изменялась от минимальной на краю пятна до максимальной на границе с

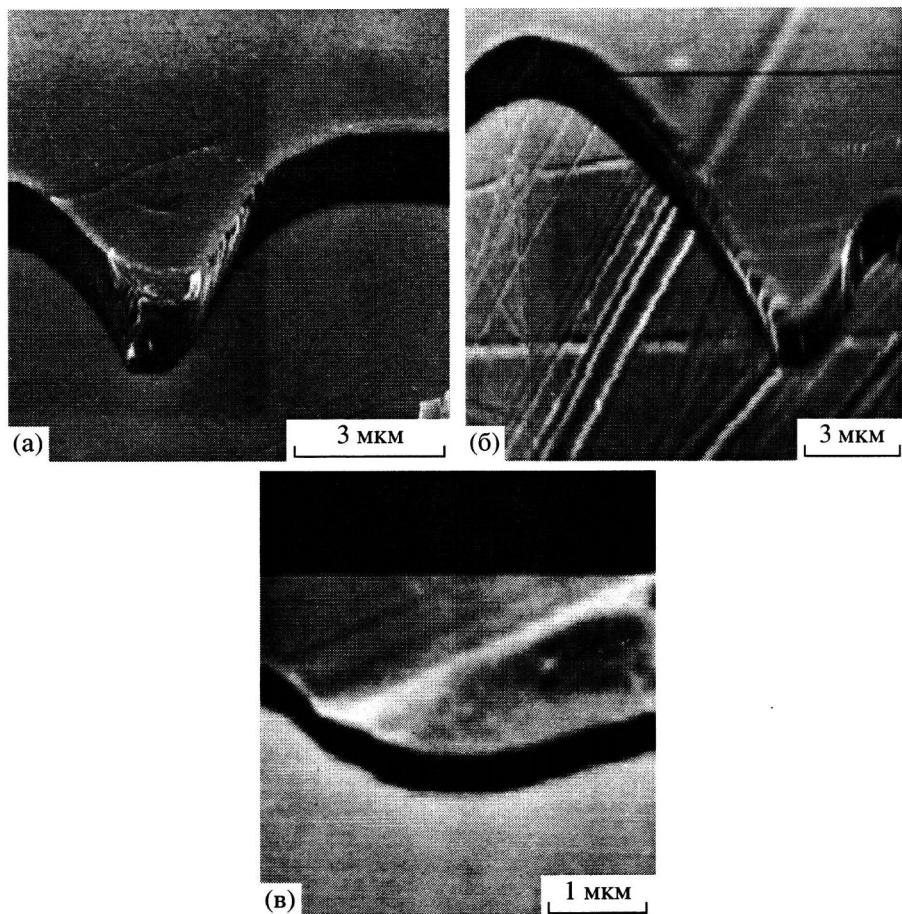


Рис. 1. Фотографии в электронном микроскопе поверхности и скола полимерных пленок, нанесенных методом E-VDP: а – ПТФЭ на пластине Si, б – ПТФЭ на пластине Si_3N_4 с нанесенным на нее слоем Au, в – ПММА на пластине Si.

его центральной частью. Такие условия эксперимента позволяли в одном опыте на одном образце получить информацию о характере полимеризации и структуре полимерного слоя при разных дозах облучения и соответственно на разных стадиях процесса формирования полимерной пленки.

По окончании облучения пластину с образовавшейся на ней полимерной пленкой вынимали из ячейки и снова помещали в электронный микроскоп для исследования структуры пленки и определения ее толщины (по высоте стенки царапины, нанесенной предварительно).

В качестве подложек использовали пластины из монокристаллических Si или Si_3N_4 , пластины из Si с поверхностным слоем SiO_2 толщиной около 0.1 мкм, те же пластины с напыленным на них слоем металла (Au, W и т.д.) толщиной около 0.1 мкм. В качестве мономеров использовали

MMA, стирол, метилакрилат, ТФЭ, метакриловую кислоту (**МАК**), бутадиен и другие.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием рассмотренной выше методики нами были получены ТПС из ПММА, ПМА, ПС, ПТФЭ, ПБ и других полимеров толщиной 0.1–10 мкм на различных твердых поверхностях. В подавляющем большинстве экспериментов нанесенные ТПС представляли собой сплошные, довольно однородные полимерные пленки (рис. 1).

Примерная скорость роста пленок W_p приведена в таблице. Во всех случаях W_p увеличивается с возрастанием давления паров мономера p и плотности потока электронов в пучке i и слабо зависит от природы подложки. Было установлено, что для изученных процессов E-VDP характерно наличие начального участка автоускорения (индукционного

Средние скорости роста полимерных пленок в процессах Е-VDP

Мономер	Давление паров, мм рт.ст.	Ток в пучке, мкА	Энергия электронов, кэВ	Толщина пленки, мкм	Средняя скорость роста пленки, нм/мкА мин
ММА	10	1	40	0.15	6.5
	10	2	20	0.15	6.5
Метилакрилат	10	6	20	4	56
Стирол	5	6	40	2	8
Бутадиен	20	5	40	0.6	6
ТФЭ	7	6	20	0.85	6.7

периода), продолжительность которого уменьшается с увеличением p и i . Последующий рост пленок протекает с примерно постоянной скоростью.

Хотя специального изучения механизма процессов Е-VDP в данной работе не проводилось, можно полагать, что в изученных нами условиях полимеризация инициируется в основном радикальными центрами и протекает по адсорбционному (сорбционному) механизму.

Для адсорбционного механизма полимеризации характерно присоединение к находящемуся на поверхности растущему активному центру молекул мономера, предварительно адсорбированных на поверхности. Альтернативой адсорбционному является так называемый ударный механизм, когда молекула мономера присоединяется к активному центру при соударении непосредственно из газовой фазы. В пользу адсорбционного механизма полимеризации в наших опытах можно привести следующие аргументы. Этот механизм реализуется при полимеризации из газовой фазы на поверхности дисперсных и пористых подложек (в частности, SiO_2), инициируемой γ -излучением [6]; отметим, правда, что для опытов, рассматриваемых в данной статье, характерны значительно более высокие (на несколько десятичных порядков) скорости инициирования полимеризации. Адсорбционный механизм реализуется и в опытах по VDP на различных твердых поверхностях, инициированной УФ-светом [4] в условиях, когда скорость инициирования и давление паров мономеров были близки к тем, которые реализованы в наших опытах. Основным фактором, указывающим на адсорбционный механизм, согласно данным рабо-

ты [4], является отрицательный температурный коэффициент скорости роста пленок при постоянном давлении паров.

На преимущественно радикальную природу активных центров полимеризации в процессах Е-VDP, по-видимому, указывает ингибирующее влияние кислорода, а также эффективная полимеризация ТФЭ, который, как известно, полимеризуется лишь по радикальному механизму.

Следует подчеркнуть, что при повышении давления паров мономеров сверх некоторого предельного $p_{\text{пр}}$ заметный вклад в формирование пленок на поверхности начинает давать полимер, образующийся непосредственно в газовой фазе и оседающий на поверхность в виде сферических глобул, размер которых колеблется от нескольких десятых долей микрона до нескольких микрон. Значения $p_{\text{пр}}$ определяются рядом факторов, в частности природой мономера, высотой газофазного слоя над пластиной, на которой формируется полимерная пленка, продолжительностью полимеризации и т.д. и обычно составляет 15–30 мм рт.ст. В данной статье преимущественно рассматриваются результаты, полученные в условиях, когда газофазный полимер не давал сколько-нибудь заметного вклада в формирование пленок на поверхности пластин.

Для пленок из ПТФЭ, нанесенных методом Е-VDP, были сняты ИК-спектры (рис. 2). В спектрах пропускания видна широкая полоса в области $1150\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ с максимумом $1230\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связей C–F в CF_2 -группах полимера, интенсивность которой возрастает при увеличении продолжительно-

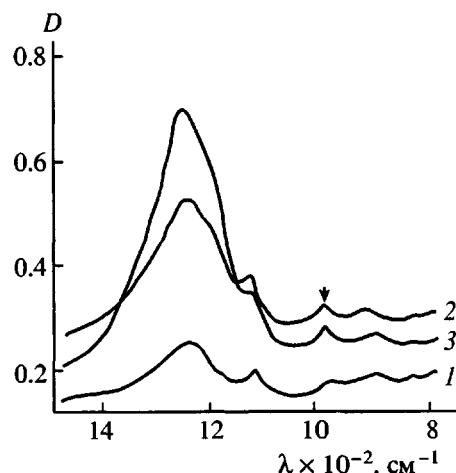


Рис. 2. ИК-спектры пленок ПТФЭ, полученных методом Е-VDP на пластинах Si. Продолжительность облучения 8 (1), 16 (2) и 28 мин (3). D – оптическая плотность, λ – волновое число.

сти полимеризации и соответствующем росте толщины пленки полимера. По интегральной оптической плотности этой полосы была построена кривая роста толщины полимерной пленки в процессе полимеризации ТФЭ (рис. 3).

В ИК-спектрах на рис. 2 заметна также полоса 980 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям связей C–F в CF₃-группах полимера [4]. Заметим, что в образцах ПТФЭ с $M = 10^6$ – 10^7 полоса 980 см⁻¹ обычно не наблюдается. Наличие ее в регистрируемых нами ИК-спектрах указывает, по всей вероятности, на низкую ММ образующегося полимера с концевыми группами CF₃. Этот вывод подтверждается независимыми экспериментами по тренировке образующихся пленок ПТФЭ при повышенных температурах в вакууме. Оказалось, что уже при 300°C полимер почти полностью испаряется с подложки.

Отсутствие в ИК-спектрах пленок ПТФЭ полос, характерных для аморфной фазы полимера (778 см⁻¹ [7]), по-видимому, указывает на высокую степень кристалличности ПТФЭ. Наблюдающийся дихроизм полосы в области 1150–1350 см⁻¹ связан, по всей вероятности, с ориентацией кристаллитов в пленках.

Для пленок ПТФЭ толщиной около 1 мкм, нанесенных методом Е-VDP на пластины из низкоомного кремния, были сняты вольтамперные характеристики. При этом на пленку методом вакуумного напыления наносили тонкий слой вольфрама в виде

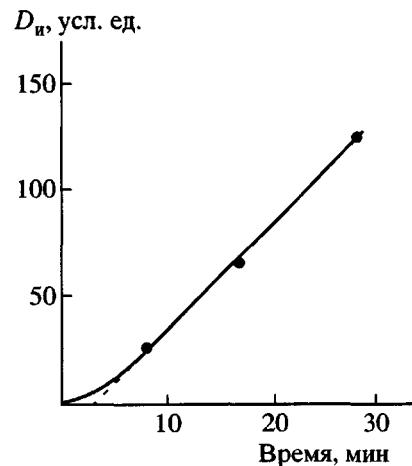


Рис. 3. Изменение интегральной оптической плотности D_{ii} полосы с максимумом в области 1240 см⁻¹ в ИК-спектрах пленок ПТФЭ в зависимости от продолжительности облучения при синтезе.

квадрата размером 2 × 2 мм, служивший одним из электродов. Вторым электродом являлась пластина кремния. Вольтамперные характеристики образцов ПТФЭ в вакууме приведены на рис. 4. Рассчитанное из этих данных значение удельного объемного сопротивления пленок ρ составило ~ 10^{16} Ом см, что близко к значениям ρ для блочного ПТФЭ (10^{16} – 10^{17} Ом см).

В настоящее время кинетическая модель формирования и роста ТПС в процессах Е-VDP отсутствует. В общем случае такая модель должна включать по крайней мере две стадии: начальную

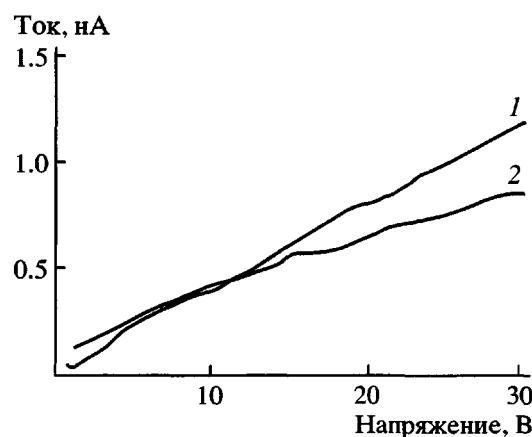


Рис. 4. Вольтамперные характеристики в вакууме пленок из ПТФЭ на пластинах Si, нанесенных методом Е-VDP: 1 и 2 – разные образцы пленок. Толщина пленок в обоих образцах около 1 мкм.

нестационарную стадию роста, начинающуюся в слое мономера, адсорбированного непосредственно на поверхности субстрата, и заканчивающуюся формированием сплошного полимерного слоя некоторой толщины; эта стадия может протекать с автоускорением; стационарную стадию последующего роста пленки, в ходе которой толщина активной зоны реакции и скорость процесса VDP (и увеличения толщины пленки) не изменяются.

Ясно, что кинетическая модель процесса должна существенно зависеть от сорбционно-диффузионных характеристик формирующейся полимерной пленки по отношению к собственному мономеру. Можно полагать, что для полимеров с достаточно высокой температурой стеклования T_c , существенно превышающей температуру полимеризации, при достаточно высокой плотности поглощаемого потока излучения (мощности поглощенной дозы облучения) и соответственно достаточно высокой скорости инициирования, процесс будет протекать полностью по адсорбционному механизму (со всеми вытекающими отсюда последствиями: отрицательный температурный коэффициент скорости роста пленок, малое время установления адсорбционного равновесия, предельно малая толщина активной зоны, равная толщине адсорбционного слоя – порядка 1 нм). Наоборот, если полимеризация проводится при температуре выше T_c образующегося полимера, а плотность потока электронов не слишком высока, можно ожидать, что на второй стационарной стадии процесса толщина активной зоны из-за протекания сорбции мономера в поверхностные слои пленок может достигать десятков и даже сотен нанометров. Заметим, что для обычных для данной ситуации значений коэффициента диффузии мономера в собственном полимере порядка 10^{-7} см²/с и толщине пленки порядка 100 нм время диффузионного проскока составляет $\sim 10^{-3}$ с. Процесс E-VDP при этом может протекать преимущественно по сорбционному или по смешанному сорбционно-адсорбционному механизму.

Здесь уместно отметить, что, как видно из табл. 1, скорость формирования ТПС из метилакрилата при комнатной температуре оказалась приблизительно на порядок выше, чем для ММА в сравнимых условиях. Помимо более высокого значения константы скорости радикального роста цепей k_p для метилакрилата [8] причиной этого

является, по-видимому, также и то, что в случае метилакрилата температура полимеризации выше T_c образующегося полимера (T_c ПМА в блоке 5–10°C), тогда как в случае ММА соотношение температур полимеризации и T_c образующегося полимера обратное (T_c ПММА в блоке 100–105°C).

С другой стороны, следует сказать, что конформации макромолекул и многие свойства тонких слоев полимеров на поверхности могут существенно отличаться от свойств соответствующих полимеров в блоке (см., например, работы [9, 10]). В некоторых системах обнаруживаются драматические изменения структуры и морфологии при изменении эффективной толщины слоя, связываемые в частности с явлением dewetting'a (см. ниже). В ряде работ установлено значительное (на десятки градусов) смещение температуры стеклования полимеров в тонких слоях. Зависимость T_c от толщины слоя и характеристик адсорбционного взаимодействия на границе с твердым телом является самостоятельной проблемой, привлекающей в последнее время значительное внимание исследователей [11–13].

Отметим в этой связи результаты, полученные нами при изучении фотоинициированной деполимеризации слоя ПММА толщиной 1.5–2 нм, адсорбированного на SiO₂ [14], согласно которым в интервале 35–180°C не происходит сколько-нибудь резких изменений в кинетике процесса, чего можно было ожидать при прохождении области стеклования полимера и соответствующем резком изменении сегментальной подвижности цепей. К сказанному можно добавить также, что, как было установлено нами методом ИК-спектроскопии, при повышении температуры от комнатной до 250°C конформации макромолекул в монослое ПММА, адсорбированном на SiO₂, характеризуемые долей звеньев, непосредственно связанных с поверхностью водородными связями, не изменяются [6, гл. 4].

В связи со сказанным выше можно ожидать значительных различий в сорбционно-диффузионных свойствах ТПС по сравнению с полимерами в блоке, что непосредственным образом должно влиять и на процессы их формирования методом E-VDP.

Очевидно, что структура ТПС (наряду с химической природой полимера) является важнейшим параметром, обуславливающим их функциональ-

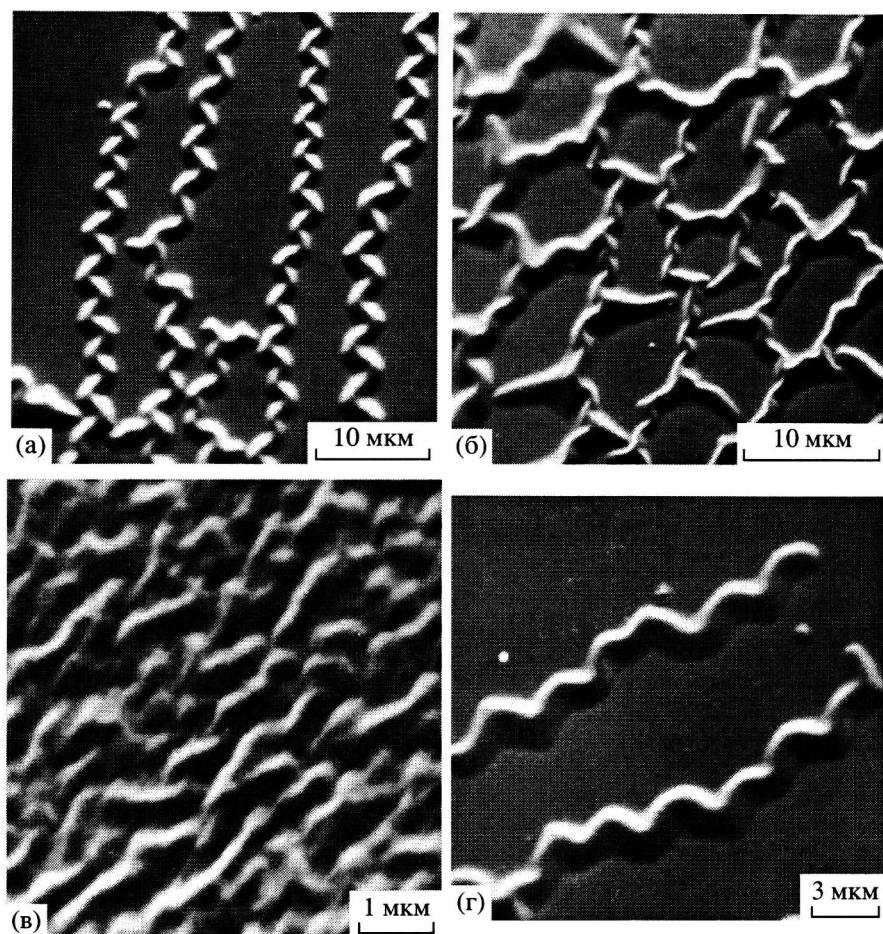


Рис. 5. Фотографии в электронном микроскопе ПММА и ПМА, нанесенных методом Е-VDP на пластины Si. а–в – изменение структуры слоя ПММА по мере его формирования (по мере продвижения к центру пятна – см. текст), а – периферия пятна, в – центр пятна, г – ПМА, периферия пятна. Условия нанесения: давление паров мономера – 10 мм рт.ст., ток в пучке – 1 мА. Толщина пленки ПММА в центре пятна около 0.4 мкм.

ные свойства, о каких бы применениях ни шла речь. В то же время процессы структурообразования в ТПС, формируемых в процессах VDP, до настоящего времени остаются практически неизученными. Соответственно выяснение механизмов структурообразования в этих системах является одной из фундаментальных проблем изучения процессов VDP.

В ходе предварительных исследований по этой проблеме нами были получены довольно неожиданные результаты. Оказалось, что при полимеризации MMA и метилакрилата на поверхности монокристаллических пластин Si и Si с подслоем SiO_2 под действием пучка электронов (20 и 40 кэВ) помимо рассмотренных выше однородных неструктурированных (в масштабе 100–200 нм) полимерных слоев типа 1 (рис. 1) иногда образуются хо-

рошо структурированные на надмолекулярном уровне неоднородные слои типа 2 (рис. 5).

Структуры типа 1 соответствуют ожидаемым по результатам выполненных нами ранее модельных исследований полимеризации из паровой фазы в тех же системах при использовании в качестве субстратов дисперсных образцов SiO_2 [6, гл. 4]. Согласно этим результатам, в рассматриваемых системах образующийся полимер должен достаточно хорошо “смачивать” поверхность субстрата вследствие развернутой конформации макромолекул и большой доли звеньев, непосредственно связанных с поверхностью водородными связями.

Образование структур типа 2 в указанных системах оказалось весьма неожиданным. Интересна эволюция этих структур по ходу полимеризации.

На ранних стадиях полимеризации образуются изолированные надмолекулярные структуры типа "змеек" с характерным размером сечения 1–2 мкм, протяженность которых может достигать нескольких десятков мкм (рис. 5а и 5г). Любопытно, что эти "змейки" часто укладываются параллельно, по-видимому, вдоль определенного кристаллографического направления субстрата. По ходу полимеризации структура превращается в сетчатую с характерным размером ячеек сетки 5–10 мкм (рис. 5б). Однако, что также весьма любопытно, при дальнейшей полимеризации размер ячеек увеличивается до 30–40 мкм, после чего площадь внутри ячеек заполняется анизотропными полимерными образованиями и формируется сплошной текстурированный полимерный слой (рис. 5в). Отжиг такого слоя в системе ПММА–Si(SiO₂) при 150°C в течение 1 ч приводит к исчезновению текстуры и образованию неструктурированного слоя типа 1.

Механизм процессов, направляющих структурообразование в рассматриваемых системах по типу 1 или 2, в настоящее время неясен. Мы полагаем, что в той или иной степени этот механизм, по-видимому, связан с процессом смачивания и растекания или соответственно несмачивания и нерастекания (в англоязычной терминологии – dewetting), который применительно к ТПС, полученным из полимерных растворов, в последние годы привлекает пристальное внимание исследователей (см., например, работы [9, 15]). Одним из характерных признаков этого явления оказывается зависимость свойств смачивания и растекания от толщины слоя в области малой толщины, близкой к размеру невозмущенного полимерного клубка, в соответствии с чем в определенном интервале толщины в слое формируются сложные надмолекулярные структуры.

Таким образом, в данной работе предложен "сухой" одностадийный метод нанесения тонких полимерных слоев на подложки различной природы непосредственно из мономера. Важно подчеркнуть, что химический состав и свойства этих слоев задаются главным образом выбором моно-

мера. При этом, конечно, следует учесть возможные изменения свойств слоев под влиянием радиолиза, которому они подвергаются в процессе нанесения.

Авторы выражают глубокую благодарность Н.В. Козловой за снятие ИК-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Matyjaszewski K., Miller P.J., Shukla N., Immraporn B. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 26. P. 8716.
2. Kim N.Y., Li Jeon N. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 8. P. 2793.
3. Ejaz M., Ohno K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 8. P. 2870.
4. Wright A.N. // Polymer Surfaces/ Ed. by Clark D.T., Feast W.J. Chichester: Wiley, 1978. P. 155.
5. Inoue M., Fujioka H., Sorita T., Tanaka T. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1987. V. 28. № 2. P. 332.
6. Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990.
7. Sperati C.A., Starkweather H.W., Jr. // Hohpolym.-Forsch. 1961. B. 2. S. 465.
8. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Химия, 1966.
9. Reiter G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 3046.
10. Lin E.K., Kolb R. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 11. P. 3753.
11. Frank B., Gast A.P., Russel T.P., Brown H.R., Hawker C. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6531.
12. Lin E.K. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7224.
13. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. The Glass Transition in Thin Polymer Films. Adv. Colloid Interf. Sci. 2001. V. 94. № 3. P. 167.
14. Брук М.А., Кондратьева М.В., Сергеев А.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1751.
15. Zhao W., Rafailovich M.H. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 79. P. 1453.

Deposition of Thin Polymer Films on Different Substrates by Electron Beam Polymerization of Monomers from Vapor Phase

M. A. Bruk*, E. N. Zhikharev**, A. V. Spirin*, and V. A. Kal'nov**

* *Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

***Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Nakhimovskii pr. 36/1, Moscow, 117218 Russia*

Abstract—The method for the deposition of thin polymer films on solid surfaces via the 1–100 keV electron beam polymerization from vapor phase is considered. This approach allows preparation of homogeneous and defect-free films of PMMA, poly(methyl acrylate) (PMA), PTFE, polystyrene (PS), PB, etc., with thicknesses ranging from 0.1 to 10 μm on substrates based on silicon, silicon nitride, gold, etc. The specific features of structuring in the as-formed films were studied by electron spectroscopy.