



Е. В. Скорб, В. Г. Соколов,
Т. В. Гаевская, Д. В. Свиридов

**ФОТОСЕЛЕКТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛЕНОК
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА,
ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ПАЛЛАДИЯ:
ФОТОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ**

Возможность протекания при УФ-облучении оксидных полупроводников (TiO_2 , SnO_2 , ZnO) не только окислительных реакций с участием фотогенерированных дырок, но и восстановительных процессов с участием фотоэлектронов позволяет осаждать на полупроводниковую поверхность широкий круг металлов, потенциал восстановления которых лежит положительнее потенциала, соответствующего положению края зоны проводимости полупроводника (в частности, благородные металлы и медь), что может быть использовано для получения металл-оксидных фотокатализаторов, выделения следовых количеств металлов из растворов, а также для других практических приложений. Фотоиндуцированный характер восстановления ионов металла открывает возможность пространственно-селективного осаждения, что позволяет формировать на экспонированных участках поверхности полупроводника каталитически-активные центры, которые в свою очередь способны индуцировать дальнейшее химическое осаждение других металлов (никеля, серебра, меди, платины) из растворов, содержащих комплексные ионы указанных металлов и восстановитель. При этом высокая избирательность как фотокаталитического, так и химического осаждения открывает перспективы получения металлических рисунков высокого разрешения.

Начало систематическим исследованиям в области полупроводниковых фоторегистрирующих и фототехнологических систем, использующих на стадии проявления химическое осаждение металлов (так называемая «бессеребряная фотография»), было положено во второй половине 1960-х гг. работами В. В. Свиридова и его сотрудников [1, 2]. Это были практически первые в мире работы в области прикладного гетерогенного фотокатализа в современном его понимании, выполненные задолго до того, как этот термин стал общеупотребительным. Одновременно, или чуть позднее, в литературе появились первые упоминания об аналогичных исследованиях, направленных на создание фототехнологических процессов, использующих полупроводниковые носители фоточувствительности (как дисперсные [3, 4], так и пленочные [5]). При этом фотоактивирование полупроводника, позволяющее получить металлические ри-

сунки, рассматривалось как специфический вариант электрофотографического процесса.

Выполненные в 1970—1980-х гг. вначале на кафедре неорганической химии БГУ, а затем в НИИ физико-химических проблем БГУ исследования механизма функционирования оксидных полупроводников как носителей фоточувствительности позволили разработать и применить на практике принципиально новые фототехнологии создания безусадочных фотошаблонов для получения сверхбольших интегральных схем и предложить методы их ретуширования и достройки.

В качестве фоточувствительного материала в системах такого рода использовались пленки аморфно-кристаллического диоксида титана на стеклянной подложке, защищенные от влияния внешней среды пленкой водорастворимого полимера [6]. В основе такого наиболее простого варианта полупроводниковой фотографии лежит накопление фотогенерированного заряда на освещаемой полупроводниковой поверхности и его последующее расходование за счет образования на экспонированных участках частиц металлической нанопазы в присутствии ионов соответствующего металла (Ag^+ , Pd^{2+}) [7]. В результате исходное «зарядовое» скрытое изображение конвертируется в скрытое изображение из частиц металла и таким образом фиксируется, а затем окончательно проявляется в растворе химического осаждения. Аналогичная схема лежит в основе фототехнологического процесса, базирующегося на использовании тонких пленок ZnO в качестве фоточувствительного слоя [8, 9].

В то же время для предупреждения эффектов, обусловленных нестабильностью «зарядового» скрытого изображения (как временной, так и размерной [10]), накладывающей существенные ограничения на предельную разрешающую способность, представляется целесообразным совместить в едином фотопроцессе стадии первичного фотоактивирования и получения каталитически-активного «металлического» скрытого изображения. Примером фоточувствительной системы, обеспечивающей одностадийное формирование проявляемого скрытого изображения, построенного из металлических частиц, являются тонкие пленки наноструктурированного диоксида титана, содержащие ионы каталитического металла (палладия) и дырочные акцепторы органической природы [11—14]. Создание наноструктурных фоторегистрирующих систем такого типа явилось результатом многолетних исследований в области синтеза полупроводниковых нанопаз и изучения их фотокаталитических свойств. В настоящей статье рассматриваются механизм фотоактивирования наноструктурированных пленок $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ по отношению к химическому осаждению металлов и возможные фототехнологические приложения указанных систем.

МЕХАНИЗМ ФОТОАКТИВИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО TiO_2 ПО ОТНОШЕНИЮ К ПРОЦЕССАМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Развитые к настоящему времени процессы селективного фотокаталитического осаждения металлов с использованием оксидных полупроводников (прежде всего TiO_2) базируются на использовании поликристаллических и аморфно-кристаллических пленок, а также дисперсий поликристаллических окси-

дов в полимерном связующем. В этом случае упорядоченность полупроводниковой составляющей обеспечивает эффективную фотогенерацию и высокую подвижность носителей заряда, которые разделяются вследствие захвата фотодырок поверхностными гидроксильными группами (либо за счет окисления полимера, наносимого на поверхность пленки TiO_2) и заполнения поверхностных электронных ловушек, а также вследствие наличия поверхностного изгиба зон в случае достаточно крупных кристаллитов. Результатом захвата фотогенерированных электронов на поверхностных состояниях является десорбция хемосорбированного кислорода с оксидной поверхности и локальный сдвиг уровня Ферми в катодном направлении [15]. Величина накопленного заряда может быть оценена следующим образом: $Q = C_{ss}\Delta E$, где C_{ss} — емкость поверхностных состояний, ΔE — фотопотенциал. Для пленок аморфно-кристаллического TiO_2 $C_{ss} = 4 \text{ мкФ/см}^2$ (оценка получена из частотной зависимости импеданса), что дает $Q = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ или $1,25 \cdot 10^{13}$ атомов одновалентного металла, осаждающегося на 1 см^2 полупроводниковой поверхности в ходе конверсии зарядового скрытого изображения в металлическое (например, при обработке экспонированной пленки TiO_2 в растворе, содержащем ионы металла). В случае серебра и палладия такого количества каталитического металла достаточно, чтобы обеспечить дальнейшее осаждение никеля [16]. Металлическое скрытое изображение образовано конечным числом каталитически активных наночастиц, поверхностная концентрация которых в зависимости от интенсивности облучения при экспонировании составляет $100\text{—}1000 \text{ частиц/мкм}^2$, т. е. восстановление ионов металла на экспонированных участках протекает как локализованный процесс и сосредоточивается в точках, соответствующих минимумам энергии для флуктуирующего края зоны проводимости на поверхности TiO_2 (флуктуация зон обусловлена неоднородностью полупроводниковой поверхности) [15]. При этом величина заряда, а следовательно, и размер образующихся металлических частиц определяются пространственными характеристиками указанных флуктуаций, задающих размеры площадок сбора фотогенерированного заряда. Такой механизм фотоактивирования делает морфологию металлической фазы очень чувствительной по отношению к тонким особенностям структуры поверхности TiO_2 , а также объясняет, почему наибольшая фоточувствительность достигается в случае аморфно-кристаллических (т. е. максимально неоднородных пленок TiO_2). В то же время пленки такого рода требуют прогрева при температуре не менее $400 \text{ }^\circ\text{C}$, что существенно ограничивает области применения рассматриваемого фотопроцесса, а также исключает возможность получения изображения в случае нанесения фоточувствительной пленки TiO_2 на проводящую подложку вследствие электрического замыкания экспонированных и неэкспонированных участков и растекания фотогенерированного заряда.

Несмотря на то, что пленки диоксида титана, полученные гидролизом алкоксидов, являются рентгеноаморфными, они, тем не менее, обладают собственной выраженной фотоактивностью и в условиях фотоэлектрохимического эксперимента генерируют анодный фототок при УФ-облучении в сочетании с анодной поляризацией. Высокая фотоактивность использованных в работе пленок диоксида титана объясняется образованием в его структуре нанокристаллитов (размером $< 4 \text{ нм}$) при протекании относительно медленного гидролиза алкоксидов в присутствии щавелевой либо гликолевой кислот. Такие

пленки характеризуются высоким уровнем неупорядоченности (масштаб флуктуаций поверхностного потенциала, проявляющийся в виде уширения пиков в спектрах электроотражения, сопоставим с таковым в случае аморфно-кристаллических пленок [17]) и могут быть использованы в рамках традиционной схемы селективного осаждения металла в виде металлического рисунка (т. е. по схеме «экспонирование — обработка ионами каталитического металла — химическое осаждение никеля») [11]. С другой стороны, ионы каталитического металла (Pd^{2+}) могут быть введены в пленку TiO_2 уже при ее получении, что позволяет формировать скрытое изображение непосредственно в ходе экспонирования [12]. Схема процесса получения металлического рисунка (рис. 1) в этом случае включает минимальное число стадий: а) экспонирование через контактный кварцевый фотошаблон; б) травление в водном растворе изопропанола (10 об. %), позволяющее избавиться от неизрасходованных в фото-каталитическом процессе ионов Pd^{2+} ; в) катализируемое палладием химическое осаждение никеля на экспонированных участках с использованием гипофосфитного раствора никелирования. В дальнейшем при необходимости на поверхность никеля могут быть гальванически либо химически доосаждены медь, серебро, платина или другие металлы.

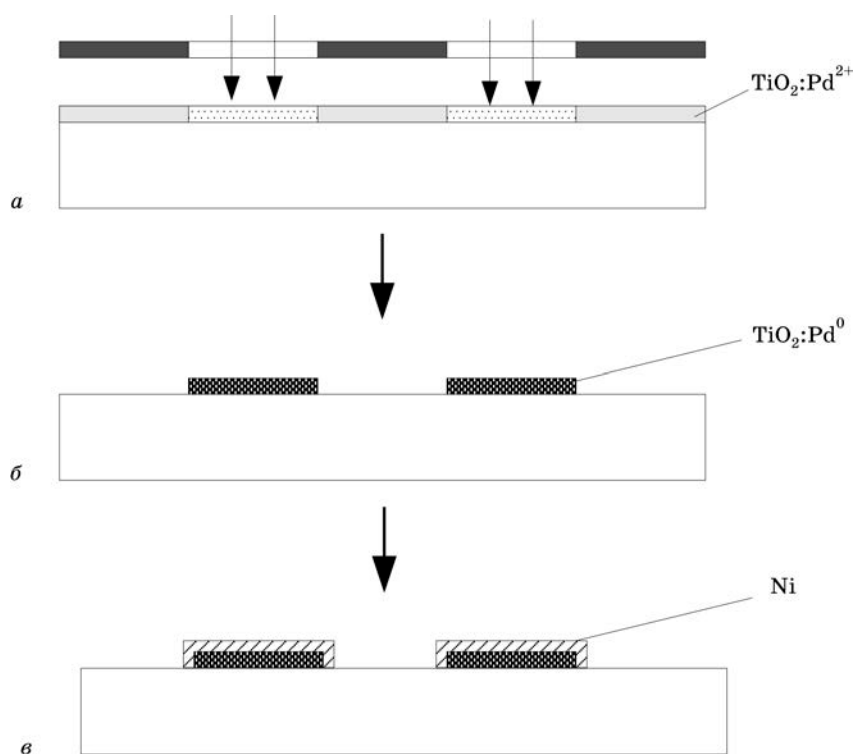


Рис. 1. Схема процесса получения никелевых рисунков с использованием в качестве фоточувствительного слоя пленки $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$:
а — экспонирование; б — промывка в водно-изопропанольной смеси;
в — химическое осаждение никеля

Данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии (рис. 2) свидетельствуют о том, что УФ-облучение пленок $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ приводит лишь к относительно небольшому (на $\sim 0,4$ эВ) сдвигу линии $\text{Pd}3d_{5/2}$ в область более низких энергий. Дальнейшее уменьшение энергии связи для палладия, содержащегося в фоточувствительном слое, наблюдается после промывки пленок, причем максимум фотоэлектронного пика $\text{Pd}3d_{5/2}$ в этом случае лежит в области 334,9 эВ (рис. 2, кривая 3), что находится в хорошем соответствии с энергией связи для металлического палладия. Наблюдающаяся эволюция рентгенофотоэлектронных спектров позволяет предположить, что фотовосстановление Pd^{2+} в матрице наноструктурного TiO_2 осуществляется через стадию образования центров Pd(I) , которые затем в контакте с водным раствором могут диспропорционировать с образованием металлической нанофазы. Отметим, что аналогичная стабилизация промежуточных состояний Pd^+ наблюдается при восстановлении ионов Pd^{2+} , ионообменно-сорбированных в цеолитной матрице [18]. В то же время наличие плеча с низкоэнергетической стороны пика $\text{Pd}3d_{5/2}$ у экспонированных пленок $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ указывает на то, что некоторое количество металлического палладия образуется непосредственно в процессе экспонирования. На возможность образования металлического палладия за счет диспропорционирования Pd(I) указывает и то, что, по данным спектроскопии обратного резер-

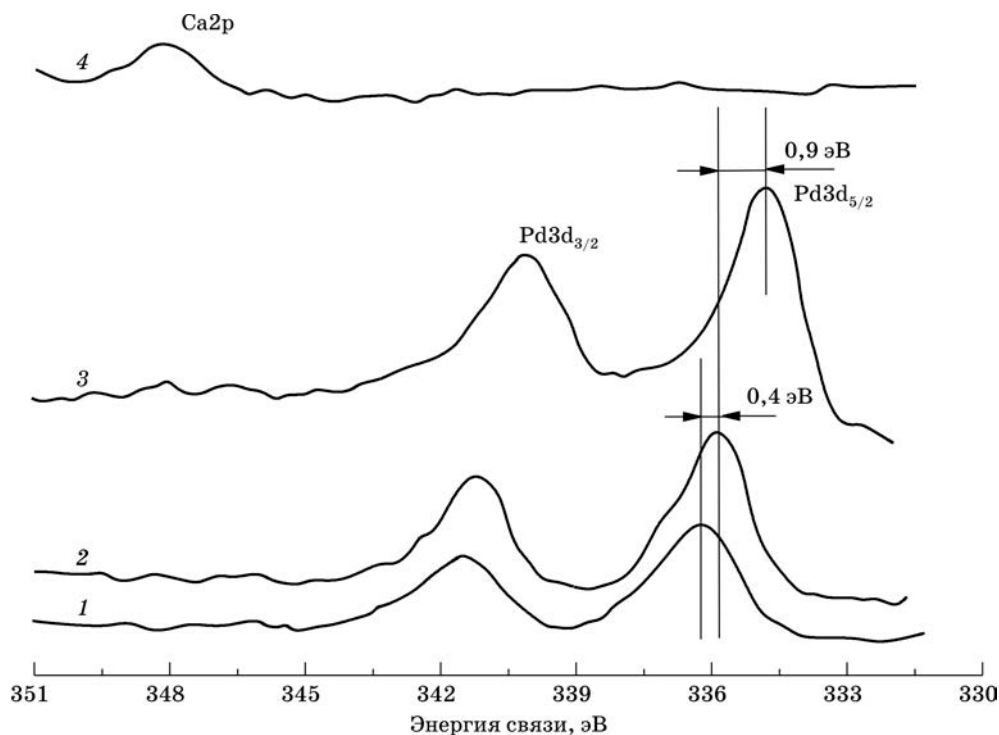


Рис. 2. Рентгенофотоэлектронные спектры $\text{Pd}3d$ для пленки $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$:
1 — до экспонирования; 2 — после экспонирования; 3 — после экспонирования и промывки
в водно-изопропанольной смеси; 4 — после промывки неэкспонированной пленки

фордовского рассеяния ионов $^4\text{He}^+$ (рис. 3), количество палладия в диоксид-титановом фоточувствительном слое после высокодозового облучения и промывки уменьшается на ~40 %. Такой механизм формирования палладиевой нанофазы приводит к потере части фотогенерированного Pd(I), однако, как свидетельствуют спектры обратного резерфордского рассеяния, поверхностная концентрация палладия после экспонирования и промывки достигает $\sim 1,5 \cdot 10^{15}$ атомов Pd/cm², что на два порядка выше порога инициирования химического осаждения никеля из гипофосфитного раствора осаждения, катализируемого палладиевой нанофазой [16]. По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, промывка сопровождается уходом ионов Pd²⁺ с неэкспонированных участков фотослоя, чему должно способствовать растворение не подвергнувшегося фотополимеризации диоксида титана; результатом растворения фотослоя является также появление в рентгенофотоэлектронном спектре сигнала от стеклянной подложки (линия Ca2р — рис. 2, кривая 4). Следует отметить, что количественный переход в раствор на стадии промывки ионов палладия, не задействованных в формировании скрытого изображения, предупреждает образование никелевых частиц за пределами получаемого рисунка при дальнейшем химическом осаждении (т. е. возникновение центров вуали).

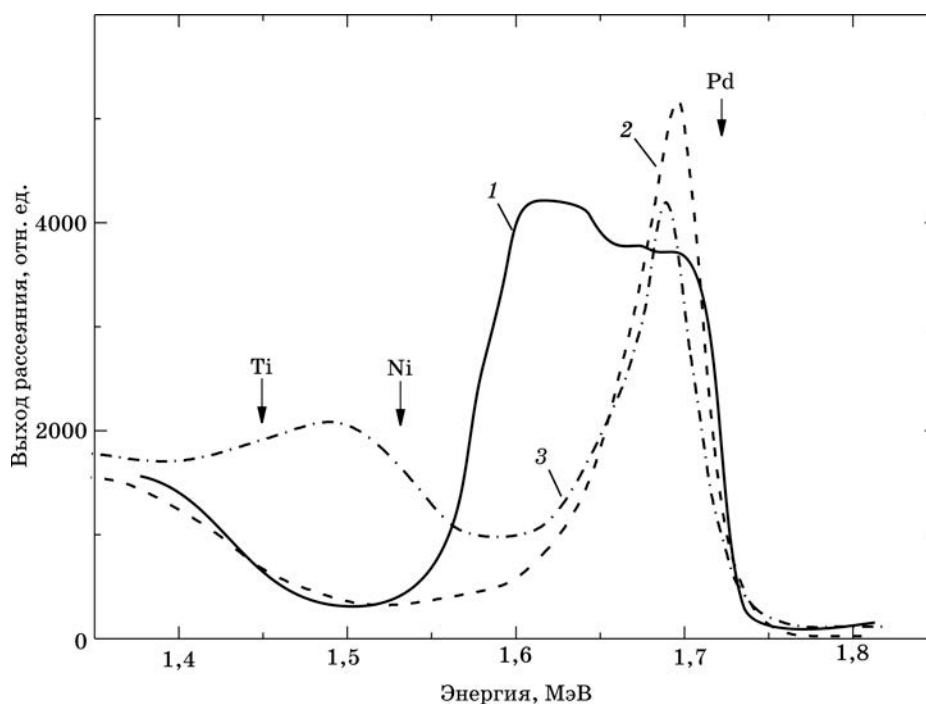


Рис. 3. Высокоэнергетический край спектров обратного рассеяния ионов $^4\text{He}^+$ с энергией 2,1 МэВ для пленки $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$:
1 — до экспонирования; 2 — после экспонирования и промывки в водно-изопропанольной смеси; 3 — после кратковременного (в течение 10 с) осаждения никеля на палладиевые центры

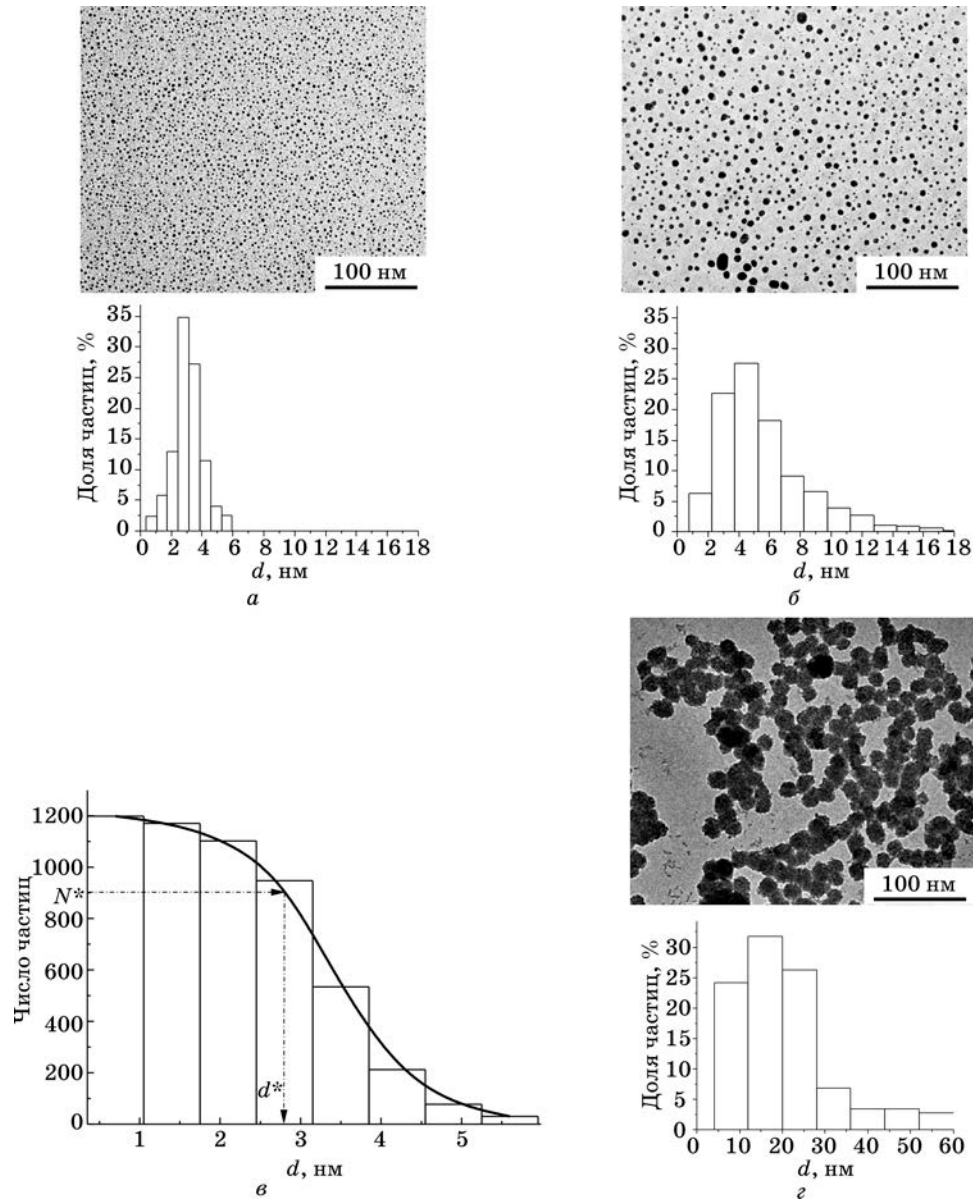


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения

(просвечивающая электронная микроскопия) и соответствующие им гистограммы: *a* — для палладиевых центров, сформировавшихся в результате экспонирования пленки $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ и ее промывки в водно-изопропанольной смеси; *б* — для частиц, образовавшихся после кратковременного (в течение 10 с) осаждения никеля на палладиевые центры; *в* — интегральная форма распределения, приведенного на рис. 4, *a*, использованная для оценки критического размера палладиевых частиц, устойчивых в гипофосфитном растворе осаждения никеля; N^* — число центров роста никелевой фазы, d^* — минимальный размер палладиевых частиц, сохранивших стабильность в растворе химического осаждения; *г* — электронно-микроскопические изображения и соответствующая гистограмма для частиц, образовавшихся после осаждения никеля на палладиевые центры в течение 30 с

По данным электронной микроскопии (рис. 4, *a*), палладиевые частицы, образующиеся в пленках $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ после экспонирования и промывки, имеют средний размер 3,3 нм при средней поверхностной концентрации ~ 1200 частиц/ $\mu\text{м}^2$. В то же время электронно-микроскопические изображения, полученные после кратковременного осаждения никеля на палладиевые центры (рис. 4, *b*), свидетельствуют о том, что число центров роста никелевой фазы не превышает 900 частиц/ $\mu\text{м}^2$. Это можно объяснить тем обстоятельством, что мелкие палладиевые частицы (размер которых, как следует из интегрального распределения, приведенного на рис. 4, *в*, менее 2,8 нм) неустойчивы в растворе химического осаждения. В то же время из спектров обратного резерфордского рассеяния, приведенных на рис. 3, следует, что потери палладия на стадии инициирования осаждения никеля относительно невелики и, следовательно, растворение мелких палладиевых частиц сопровождается реосаждением палладия на более крупные. Полученная оценка критического размера палладиевых частиц, устойчивых в гипофосфитном растворе осаждения никеля, меньше значения ~ 4 нм, найденного ранее для палладиевых частиц, образу-

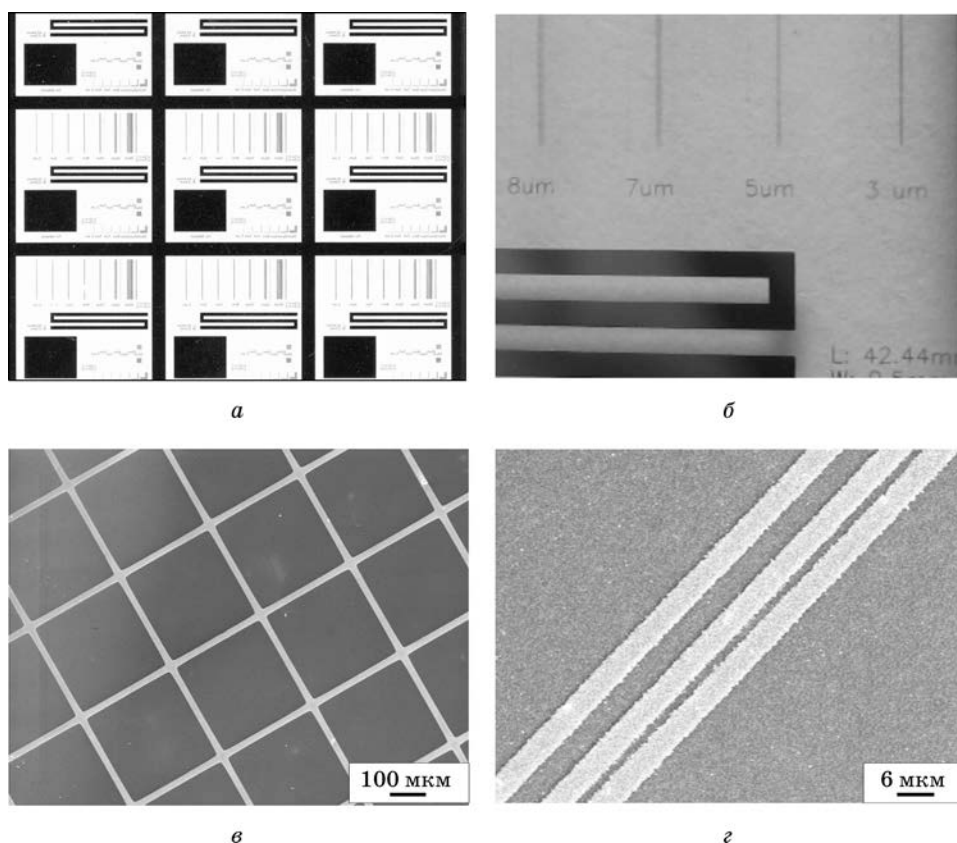


Рис. 5. Никелевые рисунки, полученные на стекле (*a*, *б*), кремнии (*в*) и ИТО (*з*) с использованием в качестве фоточувствительного слоя пленки $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$:
a, *б* — оптическая микроскопия; *в*, *з* — сканирующая электронная микроскопия

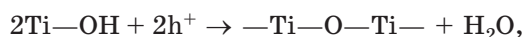
ющихся при фотолизе оксалата палладия [19], что указывает на дополнительную стабилизацию палладиевой нанофазы в матрице наноструктурного TiO_2 .

Сформированные в первый момент никелевые центры продолжают монотонно расти в ходе химического осаждения (рис. 4, з), а их срастание приводит к образованию компактной никелевой пленки толщиной 0,1—0,2 мкм на экспонированных участках и формированию металлического рисунка, негативно по отношению к фотошаблону (рис. 5).

ЭФФЕКТЫ ВНУТРЕННЕГО ХИМИЧЕСКОГО УСИЛЕНИЯ, ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ И ИНВЕРТИРОВАНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ В СЛУЧАЕ ПЛЕНОК $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$

По сравнению с другими фоторегистрирующими системами, базирующимися на использовании полупроводниковых носителей fotocувствительности и растворов химического осаждения в качестве проявителей [7], пленки $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$, содержащие щавелевую кислоту, характеризуются высоким уровнем fotocувствительности (свыше $10^4 \text{ Дж}^{-1}\text{см}^2$). В то же время использование в качестве химического сенсibilизатора гликолевой кислоты обеспечивает существенно меньший уровень fotocувствительности, не превышающий $10^3 \text{ Дж}^{-1}\text{см}^2$. Такое резкое повышение fotocувствительности в присутствии щавелевой кислоты можно объяснить тем обстоятельством, что захват фотодырок щавелевой кислотой, либо ее окисление за счет взаимодействия с фотогенерированными ОН-радикалами, сопровождается образованием анион-радикалов CO_2^- . Указанные радикалы обладают сильным восстановительным действием ($E(\text{CO}_2^-/\text{CO}_2) = -2,2 \text{ В}$ отн. н. в. э. [20]) и могут восстанавливать ионы Pd^{2+} в фотослое. Таким образом, в случае пленок, сенсibilизированных щавелевой кислотой, каждый акт захвата фотодырки сопровождается выделением радикальной частицы, восстановительная способность которой выше, чем у фотоэлектронов из TiO_2 (редокс-потенциал пары $\text{CO}_2^-/\text{CO}_2$ лежит на 1,5 В катоднее потенциала, соответствующего положению уровня Ферми в TiO_2 , который, в свою очередь, может быть найден как потенциал начала протекания фототока в присутствии оксалат-ионов — рис. 6). Это эквивалентно наличию внутреннего усиления, аналогичного по своей природе эффекту удвоения тока, наблюдающемуся при фотоэлектрохимическом окислении некоторых органических веществ (спирты, формиат-ионы и др.) на полупроводниковых электродах.

Как видно из ИК-спектров, приведенных на рис. 7, на поверхности формирующихся пленку частиц наноструктурного диоксида титана имеется большое количество гидроксильных групп (полоса поглощения с максимумом при $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$), которые, как и химический сенсibilизатор, способны окисляться фотодырками. Результатом захвата фотодырок поверхностными ОН-группами является фотополимеризация диоксида титана с образованием кислородных мостиков:



проявляющихся в ИК-спектре в виде дополнительной полосы поглощения с максимумом при 590 см^{-1} , лежащей на краю области, соответствующей колеба-

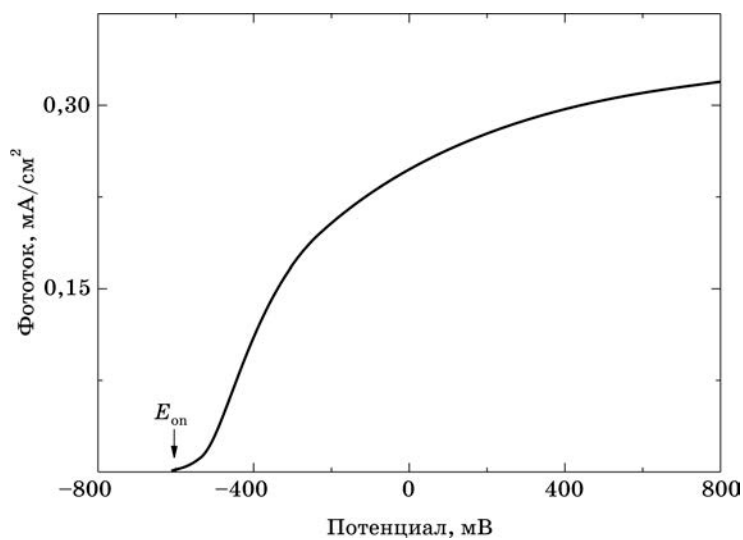


Рис. 6. Зависимость фототока от потенциала для электрода TiO_2/ITO .
Электролит: $0,25 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M KHC}_2\text{O}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
($\text{pH} = 1,7$). E_{on} — потенциал начала протекания фототока

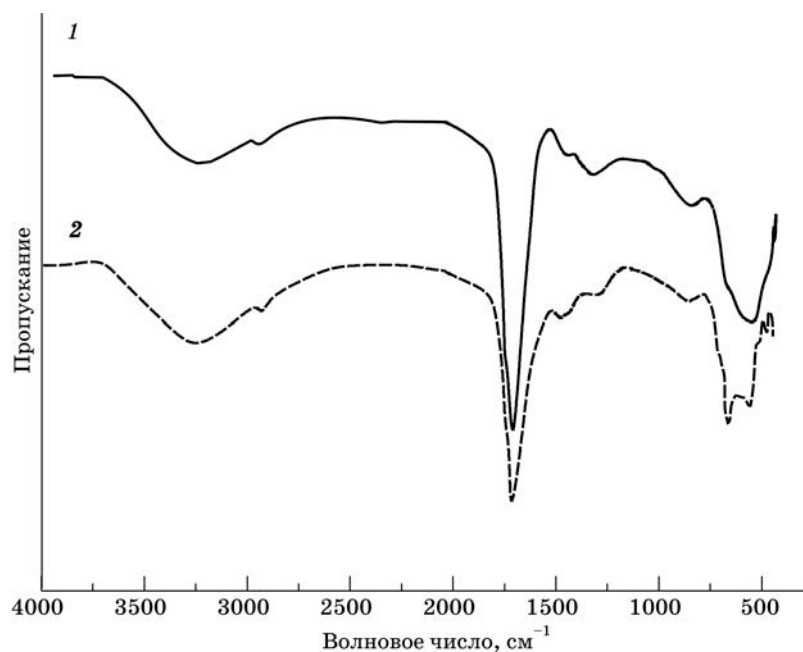


Рис. 7. ИК-спектры для пленки $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$:
1 — до экспонирования; 2 — после экспонирования

ниям связи Ti—O—Ti в диоксиде титана (см. рис. 7). Фотополимеризация, в свою очередь, приводит к накоплению внутренних напряжений, результатом чего является появление «гофра» субмикронного масштаба на атомно-силовых изображениях поверхности экспонированной пленки (рис. 8). Вымывание незаполимеризованного аморфного диоксида титана на стадии промывки в водно-изопропанольной смеси приводит к снятию напряжений, и поверхность пленки опять становится ровной (рис. 9). Следствием фотополимеризации является потеря аморфным TiO₂ растворимости, в результате чего фоточувствительный слой растворяется только на неэкспонированных участках и сохраняется на экспонированных. Способность к фотополимеризации позволяет пленкам TiO₂ выполнять также роль неорганического фоторезиста.

По данным ИК-спектроскопии (см. рис. 7), щавелевая кислота является основным дырочным акцептором в случае фоточувствительной пленки TiO₂:Pd²⁺

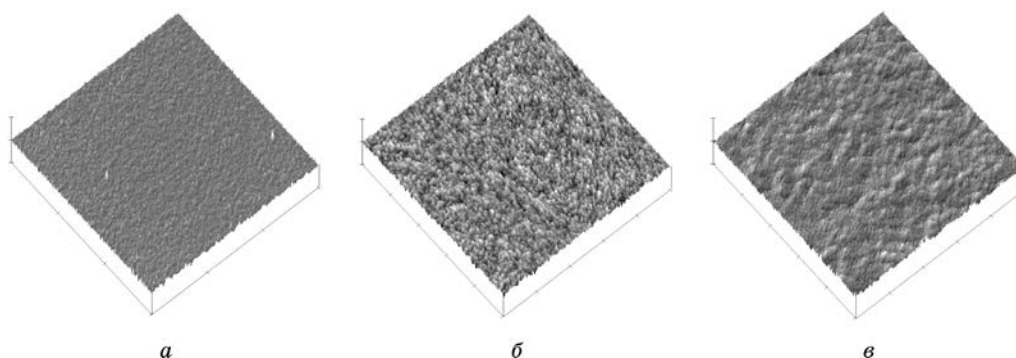


Рис. 8. Атомно-силовые изображения поверхности пленки TiO₂:Pd²⁺ (500×500 нм): *a* — до экспонирования; *б* — после экспонирования; *в* — после экспонирования и промывки в водно-изопропанольной смеси. Среднеквадратическое отклонение профиля поверхности: 0,4 нм (*a*); 1,1 нм (*б*); 0,6 нм (*в*)

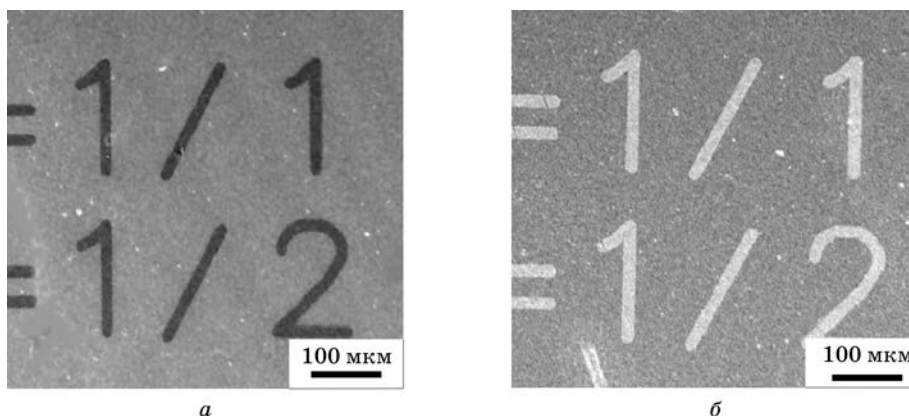


Рис. 9. Металлические рисунки негативного (*a*) и позитивного (*б*) типа, полученные при помощи одного и того же фотошаблона. Доза облучения: *a* — 500 мДж · см⁻²; *б* — 1800 мДж · см⁻²

(концентрация поверхностных гидроксильных групп в ходе облучения падает незначительно), причем при умеренных экспозициях она расходуется лишь частично, и в облучаемом фотослое, таким образом, должен поддерживаться высокий темп захвата фотодырок, что обеспечивает эффективную защиту формирующегося скрытого изображения. В то же время с ростом экспозиции скрытое изображение на облученных участках пленки $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ теряет способность инициировать химическое осаждение никеля, что можно объяснить окислением центров Pd(I), а также палладиевой нанофазы, образующейся в небольшом количестве при облучении. С другой стороны, если некоторое количество палладиевой нанофазы в этих условиях генерируется по механизму диспропорционирования, то, поскольку ее образование происходит в фотополимеризованной оксидной матрице, она является аморфной и обладает низкой каталитической активностью [13]. Такая пассивация экспонированных участков позволяет получать позитивные изображения на тех же пленках $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$, варьируя дозу облучения (см. рис. 9). Очевидно, что на основе фотопассивации пленок $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ и принудительного химического восстановления Pd(II), оставшегося на неэкспонированных участках, может быть разработан эффективный прямопозитивный процесс генерации металлических рисунков.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ ПРОЦЕССОВ ФОТОСЕЛЕКТИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$

Специфический механизм фотоактивирования, характерный для пленок $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$, делает размерные характеристики скрытого изображения нечувствительными к эффектам растекания фотоиндуцированного заряда и позволяет получать металлические рисунки не только на непроводящих, но и на проводящих подложках (ITO, вырожденный кремний и др.) [12—14]. При этом даже при использовании простых контактных кварцевых фотошаблонов могут быть получены никелевые элементы размером ~3 мкм. Дополнительным фактором, способствующим получению высококачественных рисунков, является постепенное увеличение индукционного периода для процесса химического осаждения никеля по мере приближения к краю нерезкого скрытого изображения, что позволяет управлять качеством рисунка, прерывая в нужный момент процесс химического никелирования. При химическом осаждении никелевый осадок прорастает в тонкую пленку TiO_2 , что обеспечивает хороший электрический контакт с подложкой [12, 13]. Существенно также, что в процессе проявления фоточувствительного слоя $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ диоксид титана на неэкспонированных участках полностью растворяется, открывая поверхность подложки, свободную от металлического рисунка. Формирующая рисунок пленка химически осажденного никеля имеет толщину ~0,1 мкм и характеризуется высоким удельным сопротивлением (2200 мкОм · см), которое может быть уменьшено за счет дополнительного химического либо гальванического осаждения меди, серебра, платины (например, осаждение на никелевом изображении пленки меди толщиной 0,5 мкм обеспечивает снижение сопротивления до 4—20 мкОм · см [13]). При этом, однако, вследствие латерального роста

металлического осадка наблюдается изменение размерных характеристик элементов изображения (так, осаждение слоя меди толщиной 1 мкм на никелевую дорожку шириной 10 мкм приводит к увеличению ее ширины до 12 мкм).

Возможность получения металлических рисунков как на непроводящих, так и на проводящих подложках без использования фоторезистов, вакуумного напыления, а также без термообработки образцов, на которых формируется металлический рисунок, открывает перспективы различных практических приложений процесса селективного осаждения металлов с использованием фоточувствительных пленок $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$, включая простое и эффективное получение токопроводящих дорожек, контактных площадок, электродных сборок для жидкокристаллических и плазменных дисплеев (в том числе, на крупноформатных подложках), формирование токоъемов для солнечных батарей, а также планарных нагревательных и резистивных элементов газовых сенсоров. Фотоселективное осаждение никеля позволяет также получать паттернированные катализаторы для выращивания индивидуальных углеродных нанотрубок и их массивов (рис. 10) [21].

Большая поверхностная концентрация палладиевых центров, формирующихся в результате экспонирования пленок TiO_2 , высокая «выживаемость» указанных центров в гипофосфитном растворе химического никелирования и высокая селективность химического осаждения, обеспечивающая отсутствие вуали, открывают возможность получения никелевых рисунков субмикронного разрешения при использовании в качестве световых источников эксимерных лазеров, функционирующих на длине волны 193—157 нм, и традиционной проекционной техники экспонирования (в сочетании с фотошаблонами, имеющими топологию, которая обеспечивает фазовую коррекцию и коррекцию оптического эффекта близости [22]). Кроме того, поскольку пленки аморфного TiO_2 , подвергнутые предварительной термо- или фотополимериза-

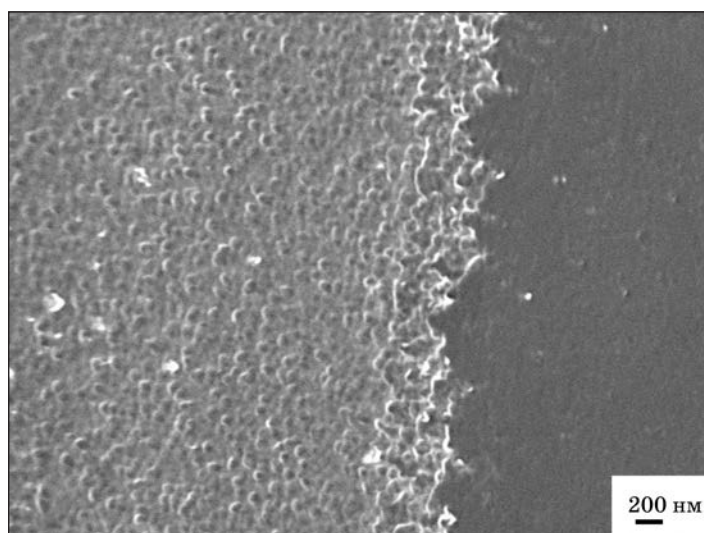


Рис. 10. Массив углеродных нанотрубок, выращенных на поверхности никелевого рисунка при 250 °С в реакторе барьерного разряда. Работа выполнена совместно с ИТМО НАН Беларуси

ции, можно экспонировать в водной среде, то имеется возможность использования рассматриваемого фотопроцесса в иммерсионной фотолитографии [23], что может позволить дополнительно повысить разрешение за счет увеличения апертуры в контакте со средой с высоким коэффициентом преломления.

Кардинальным образом решить проблему перехода в область субмикронных размеров генерируемых металлических элементов позволяет использование для экспонирования электронного пучка либо синхротронного излучения. Выполненные исследования показали, что использование указанных средств экспонирования в сочетании с последующим химическим осаждением никеля позволяет получать никелевые рисунки с размером элементов 100 нм и менее (рис. 11). При этом дополнительным фактором, обеспечивающим повышение предельной разрешающей способности процессов фотоселективного осаждения с использованием пленок $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$, является дополнительное повышение числа центров роста никелевой фазы (в 1,5 раза) при переходе к указанным источникам облучения по сравнению с традиционным экспонированием УФ-светом. Высокая чувствитель-

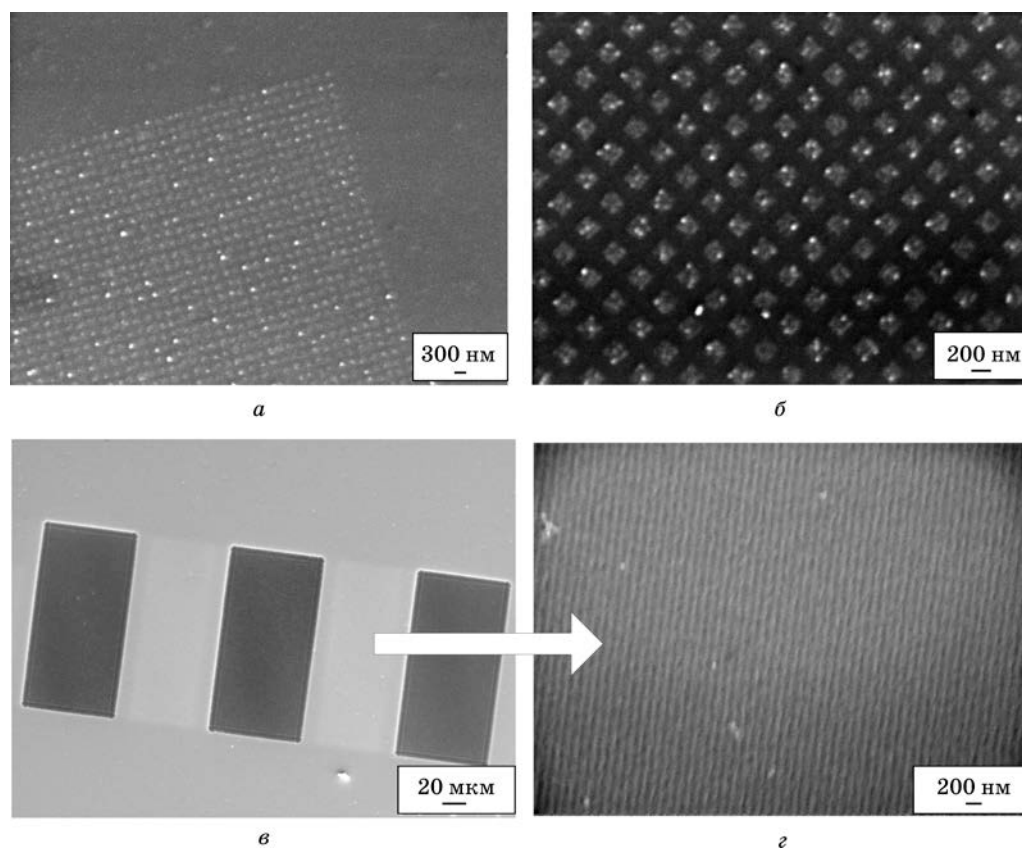


Рис. 11. Никелевые рисунки субмикронного разрешения, полученные с помощью электронно-лучевого облучения (а, б); с помощью синхротронного облучения (13,5 нм) (в, з). Стрелка показывает участок рисунка в виде параллельных линий шириной 100 нм, приведенный с увеличением

ность пленок TiO₂ позволяет формировать рисунки при очень малых дозах облучения (менее 380 мкКл/см² в случае экспонирования электронным пучком), а с ростом дозовой нагрузки изображение инвертируется (наблюдается переход от негативного рисунка к позитивному) с сохранением высокого разрешения (см. рис. 11). Это, в частности, позволяет за счет варьирования интенсивности облучения получать металлические рисунки позитивного и негативного типа на одних и тех же фоточувствительных слоях TiO₂:Pd²⁺ и при унифицированной постобработке экспонированных слоев. При этом формирование негативных и позитивных рисунков может выполняться на различных участках поверхности одного и того же образца, что расширяет возможности получения планарных металлических элементов со сложной структурной организацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридов В. В., Болдырев В. В., Луцкина (Гаевская) Т. В., Браницкий Г. А. // А. с. СССР № 318336. 1968.
2. Свиридов В. В., Болдырев В. В., Рогач Л. П., Луцкина (Гаевская) Т. В. // А. с. СССР № 388662. 1968.
3. Jonker H., Dippel C. J., Houtman H. J. et al. // Photogr. Sci. Eng. 1969. Vol. 13, № 1. P. 1.
4. Berman E. // Photogr. Sci. Eng. 1969. Vol. 13, № 1. P. 50.
5. McLeod G. L. // Photogr. Sci. Eng. 1969. Vol. 13, № 1. P. 93.
6. Sviridov V. V., Sokolov V. G., Branitskii G. A. // Signal AM. 1984. Bd. 12, № 4. S. 211.
7. Свиридов В. В. Фотографические процессы с физическим несеребряным проявлением // Несеребряные фотографические процессы / Под ред. А. Л. Картужанского. Л., 1984. С. 242—307.
8. Yoshiki H., Kitahara H., Hashimoto K., Fujishima A. // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142, № 12. P. L235.
9. Sun R. D., Tryk D. A., Hashimoto K., Fujishima A. // Electrochem. Solid-State Lett. 1998. Vol. 1, № 1. P. 29.
10. Нечепуренко Ю. В., Соколов В. Г. // Журн. науч. и прикл. фотогр. кинематогр. 1993. Т. 38, № 6. С. 61.
11. Noh C. H., Kim J. Y., Hwang O. C. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2005. Vol. 8, № 1. P. 1.
12. Бык Т. В., Sokolov V. G., Gaevskaya T. V. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2007. Vol. 10, № 6. P. 63.
13. Бык Т. В., Sokolov V. G., Gaevskaya T. V. et al. // J. Photochem. and Photobiol. 2008. Vol. 193, № 1. P. 56.
14. Скорб Е. В., Соколов В. Г., Бык Т. В. и др. // Химия высок. энергий. 2008. Т. 42, № 2. С. 158.
15. Kulak A. I. Metal nanoparticles on semiconductor surfaces: electrochemistry and photocatalysis // Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors / Ed. A. I. Kokorin, D. W. Bahnemann. Utrecht, 2003. P. 153—182.
16. Kelly J. J., Vondeling J. K. // J. Electrochem. Soc. 1975. Vol. 122, № 8. P. 1103.
17. Кулак А. И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Минск, 1986.
18. Стахеев А. Ю., Ткаченко О. П. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72, № 12. С. 2119.
19. Браницкий Г. А., Воробьева Т. Н., Свиридов В. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1975. № 2. С. 3.
20. Chang M.-M., Saji T., Bard A. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, № 16. P. 5399.
21. Жданок С. А., Горбатов С. В., Михайлов А. А. и др. // Инженер.-физ. журн. 2008. Т. 81, № 2. С. 203—205.
22. Wong A. K. Resolution enchantment techniques of optical lithography. Washington, 2001.
23. Dammel R. R., Houlighan F. M., Sakamuri R. et al. // J. Photopolymer Sci. Technol. 2004. Vol. 17, № 4. P. 587.