

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Saada D. Transformation of Diamond (sp³) to Graphite (sp²) Bonds by Ion-Impact / D. Saada, J. Adler, R. Kalish // International Journal of Modern Physics C. – 1998. – Vol. 09, № 01 – P. 61–69.
2. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: A data handbook, 1–3 Springer-Verlag Berlin Heidelberg // New York. – 2001. – 502 p.
3. Оценка сцинтилляционных характеристик кристаллов синтетического алмаза / М.С. Русецкий [и др.] // Материалы и структуры современной электроники : материалы X Междунар. науч. конф., Минск, 12–14 окт. 2022 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2022. – С. 192–197.
4. Винс В.Г. Оптическая спектроскопия синтетических алмазов, облученных нейтронами / Винс В.Г., Елисеев А.П., Малоголовец В.Г. // Сверхтвердые материалы. – 1988. – № 2. – С. 18–23.
5. Lawson S.C. et al. On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – Vol. 10, № 27 – P. 6171–6180.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОРЕЗИСТОВ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА-ВАНАДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ОКСОКИСЛОТ

Т. В. Свиридова, А. С. Логвинович, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: sviridova@bsu.by*

Показано, что пленки $V_2O_5:MoO_3$, полученные из водных растворов олигомеризованной молибден-ванадиевой оксокислоты (средний размер олигомерных оксочастиц 37 нм) имеют упорядоченное слоистое строение. Сшивание отдельных структурных элементов пленки под действием актиничного (УФ) облучения обеспечивает формирование компактного смешанного оксида молибдена-ванадия, равномерно травящегося в кислых водных растворах и теряющего растворимость при высоких экспозициях. Это, в свою очередь, открывает возможность получения топологических изображений со сложным рельефом.

Ключевые слова: смешанные оксиды молибдена-ванадия; поликонденсация; оксо соединения; неорганические фоторезисты.

STRUCTURAL FEATURES OF THIN-FILM PHOTORESISTS BASED ON MIXED MOLYBDENUM-VANADIUM OXIDES DERIVED VIA POLYCONDENSATION OF OXOACIDS

T. V. Sviridova, A. S. Logvinovich, V. B. Odzaev, D. V. Sviridov

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: T.V. Sviridova (sviridova@bsu.by)*

It has been shown that $V_2O_5:MoO_3$ films derived from oligomeric molybdenum-vanadium oxoacid (the mean size of oxo-particles was estimated to be 37 nm) possess lamellar structure. The binding of structural elements of the film under actinic (UV) illumination ensures forma-

tion of compact hydrated molybdenum-vanadium mixed oxide demonstrating uniform etching in the acidic aqueous solutions losing the solubility under high exposures. This, in its turn, opens the possibility of generation of topological patterns with complicated relief.

Key words: mixed oxides of molybdenum-vanadium, polycondensation, oxo-compounds, inorganic photoresists.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность протекания фотополимеризационных процессов при облучении УФ-светом тонких пленок индивидуальных и смешанных оксидов молибдена и ванадия, полученных за счет спонтанной либо индуцированной ультразвуком поликонденсации соответствующих оксокислот в водных растворах, позволяет рассматривать указанные материалы в качестве перспективных неорганических фоторезистов [1-3]. При этом присущая пленкам такого рода высокая плазмо- и термостабильность, а также характерная для получаемых в этом случае микрорисунков высокая крутизна края травления в условиях проявления в кислых водных растворах [4], открывают возможность получения высокоустойчивых масок для глубинного ионного травления, необходимого, в том числе, для создания микромашин.

Цель настоящего исследования состояла в изучении процесса формирования пленок смешанного оксида молибдена-ванадия, влияющего на их структурные особенности, являющиеся ключевым фактором, определяющим предельную разрешающую способность фотолитографического материала такого рода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Водные растворы оксокислот были получены методом ионного обмена из растворов парамолибдата и метаванадата аммония с использованием катионита КУ-2 в Н-форме; мольное соотношение $V_2O_5:MoO_3$ в смешанной молибден-ванадиевой оксокислоте составляло 3:2. Процессы фазообразования в растворах оксокислот исследовались с использованием метода динамического светорассеяния лазерного излучения (анализатор Malvern Nanosizer ZS90). Из олигомеризованных за счет спонтанной конденсации растворов оксокислоты путем центрифугирования осаждались оксидно-гидроксидные пленки $V_2O_5:MoO_3$ на монокристаллическом кремнии. Полученные оксидные пленки облучались с использованием УФ-лампы Philips TUV 15 (длина волны 253,7 нм, интенсивность $1,5 \text{ мВт/см}^2$) и проявлялись в 0,01 М растворе уксусной кислоты (время проявления составляло 5–20 мин). Проявленные образцы промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе. Поперечные срезы полученных пленок (в виде сколов) исследовались методом электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420, морфология поверхности исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа AFMWorkshop TT2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования динамики изменения светорассеяния растворов оксокислот, позволяющие проследить за начальными стадиями фазообразования в объеме раствора (рис. 1, а), показали, что самопроизвольная поликонденсация оксометаллатных анионов молибденовой кислоты носит выражено заторможенный характер и останавливается на стадии формирования олигомеров низкой степени полимеризации, в то время как спонтанные полимеризационные процессы с участием оксованадат-анионов, протекающие в растворах ванадиевой кислоты, идут с существенно большей скоро-

стью и останавливаются на стадии формирования устойчивых мицеллярных коллоидов, которые со временем трансформируются в трехмерно-сшитый, пространственно организованный гель. Скорость протекания процессов фазообразования в растворах смешанной молибден-ванадиевой кислоты является средней по сравнению с процессами зарождения оксидной фазы в растворах индивидуальных молибденовой и ванадиевой кислот. Также, как и в случае молибденовой кислоты, фазообразование в растворах смешанной оксокислоты начинается после индукционного периода, обусловленного, по-видимому, присутствием в олигомерных остатках концевых оксомолибдатных групп, препятствующих эффективному протеканию оксалационных процессов. В то же время, присутствие в смешаннооксидных олигомерах оксованадатных групп обеспечивает рост олигомеров по оксалационному механизму с сопоставимой скоростью в трех направлениях. В результате, после завершения первичных поликонденсационных процессов в растворе смешанной оксокислоты образуются оксометаллатные агрегаты, средний размер которых, по данным динамического рассеяния лазерного излучения, составляет 37 нм (рис. 2, б). Такие олигомерные частицы, имеющие большое число терминальных гидроксильных групп, способных к участию в дальнейших поликонденсационных процессах (как спонтанных, так и фотоиндуцированных) в дальнейшем выступают в качестве прекурсоров конденсированной фазы и обеспечивают высокую однородность и компактность формирующихся смешанно-оксидных пленок.

Из олигомеризованных растворов смешанной молибден-ванадиевой кислоты методом центрифугирования могут быть получены пленки $V_2O_5:MoO_3$ толщиной до 6 мкм, которые, по данным электронной микроскопии, состоят из плотно упакованных полимерных слоев; указанное обстоятельство позволяет предположить, что связывание олигомерных частиц на стадии формирования пленок приводит к их реструктуризации. Отметим, что полученные таким образом смешаннооксидные пленки сохраняют высокую эластичность и не подвергаются растрескиванию при хранении. При этом свежеприготовленные оксидные слои являются аморфно-кристаллическими (представляют собой смешанный оксид на основе ксерогеля пентаоксида ванадия), причем средний размер областей когерентного рассеяния, по данным рентгеновской дифракции, для них составляет 5–12 нм.

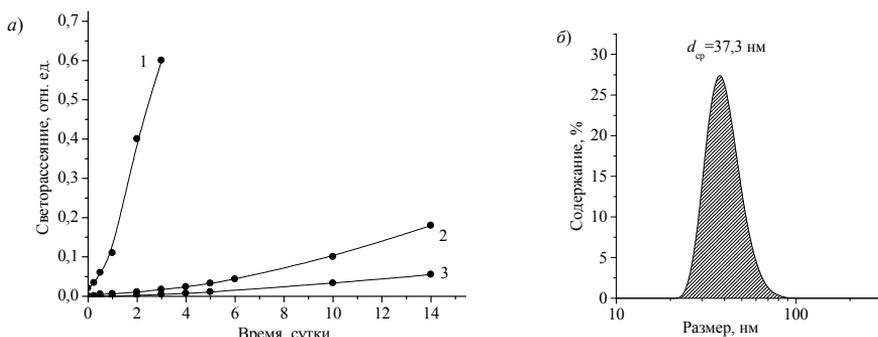
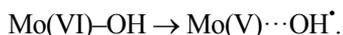


Рис. 1. а – Изменение во времени светорассеяния 0,2 М раствора ванадиевой (1), молибденовой (3) и молибден-ванадиевой (2) кислот; б – распределение по размерам оксоолигомерных частиц, образующихся при спонтанной поликонденсации молибден-ванадиевой кислоты

Поскольку для пленок индивидуального оксида ванадия, в отличие от пленок триоксида молибдена, фотоиндуцированная поликонденсация не характерна, то можно заключить, что в случае смешаннооксидных фаз роль центров фоточувствительности выполняют преимущественно ионы молибдена. Таким образом, в условиях УФ-облучения в пленках $V_2O_5:MoO_3$ протекает фотостимулированная полимеризация, начальной стадией которой является промежуточная локализация фотоэлектронов на молибдатных центрах, а первичный фотоиндуцированный процесс может быть представлен следующим образом:



Образующиеся на первой стадии радикальные частицы расходуются за счет формирования кислородных мостиков по следующему механизму:



Указанный процесс обеспечивает эффективное сшивание формирующей пленку гидратированного оксида.

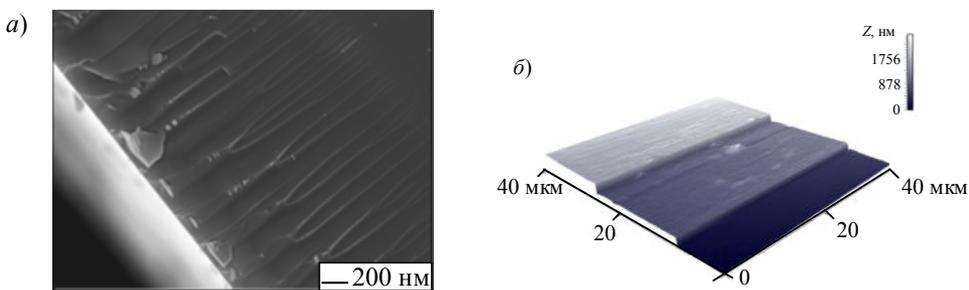


Рис 2. а – Электронно-микроскопическое изображения сечения пленки $V_2O_5:MoO_3$, на котором отчетливо видно слоистое строение пленки; б – атомно-силовое изображение края рисунка, полученного путем кислотного травления пленки $V_2O_5:MoO_3$, экспонированной в условиях сдвига фотошаблона в ходе экспозиции

Фотоиндуцированная поликонденсация делает оксидные пленки нерастворимыми в кислых средах, что открывает широкие возможности по их использованию в качестве фоточувствительного материала для фотолитографических приложений. Облучение оксидных пленок через фотошаблон с последующим травлением в водном растворе уксусной кислоты позволяет получать оксидные микрорисунки; при этом скорость травления зависит от величины предварительной экспозиции (рис. 2). Поскольку пленки травятся равномерно, то открывается возможность получения топологических изображений со сложным микрорельефом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смешанно-оксидные пленки $V_2O_5:MoO_3$, полученные из смеси молибденовой и ванадиевой оксокислот, способных к спонтанной поликонденсации в водных растворах, формируются из олигомерных частиц, размер которых не превышает 100 нм, способных к дальнейшей поликонденсации с образованием упорядоченных слоистых структур с большим числом терминальных гидроксильных групп. Протекающие при УФ-облучении полимеризационные процессы обеспечивают радикальное снижение растворимости гидратированного смешанного оксида $V_2O_5:MoO_3$, что позволяет не

только реализовать фотолитографический процесс негативного типа, но и получать микрорисунки со сложной поверхностной топологией.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Барабошина, А. А. Неорганические фоторезисты на основе смешанных оксидов молибдена и ванадия / А. А. Барабошина, Т. В. Свиридова, Л. С. Цыбульская, А. И. Кокорин, Д. В. Свиридов // Доклады Национальной Академии наук Беларуси. – 2015. – Т. 59. – № 4. – С. 68–71.
2. Свиридова, Т. В. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках MoO_3 и смешанного оксида $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ / Т. В. Свиридова, Л. Ю. Садовская, А. И. Кокорин, Н. М. Лапчук, Д. В. Свиридов // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 7. – С. 3–8.
3. Свиридова, Т. В. Фотоиндуцированные поликонденсационные процессы в тонких пленках смешанного оксида молибдена и ванадия: перспективы создания новых фотолитографических материалов / Т. В. Свиридова, А. С. Логвинович, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2023. – № 2. – С. 29–34.
4. Садовская, Л. Ю. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках смешанного оксида молибдена-ванадия / Л. Ю. Садовская, Т. В. Свиридова, И. И. Азарко, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ–2015): материалы конф., Минск, 23–25 сентября 2015 г. / БГУ. – Минск, 2015. – С. 272–273.

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК Cu_2O

И. А. Свито¹, А. В. Мазаник^{1,2}, С. В. Злоцкий¹, Е. А. Стрельцов³, А. И. Кулак⁴

¹⁾ *Белорусский государственный университет, физический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Ivansvito184@gmail.com*

²⁾ *Институт энергетики НАН Беларуси, Академическая 15/2, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: mazanikalexander@gmail.com*

³⁾ *Белорусский государственный университет, химический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: streltea@bsu.by*

⁴⁾ *Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Сурганова 9/1,
220072 Минск, Беларусь,
e-mail: kulak@igic.bas-net.by*

Пленки Cu_2O были сформированы на подложках FTO посредством электрохимического осаждения из водных растворов, после чего с помощью нанесения серебряного контакта формировались трехслойные твердотельные структуры FTO/ Cu_2O /Ag. Добавление нитрата европия в электролит осаждения приводит к увеличению фоточувствительности структур FTO/ Cu_2O /Ag в несколько раз как в режиме фотодиода (без внешнего напряжения), так и в режиме фоторезистора (с приложенным внешним напряжением). Эффект повышения фоточувствительности объясняется подавлением безызлучательной рекомбинации в пленках, осажденных из раствора с добавлением европия.

Ключевые слова: Cu_2O ; тонкие пленки; электрохимическое осаждение; европий; фотодетектор.