

УФ–ИНДУЦИРОВАННАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА

Т.В. Свиридова, В.Б. Оджаев, Д.В. Свиридов
*Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,
sviridova@bsu.by, odzaev@bsu.by, sviridov@bsu.by*

Показано, что термическая активация полимолибденовой кислоты в водном растворе обеспечивает получение коллоидных растворов олигомеризованной оксокислоты с низким уровнем полидисперсности, способных к эффективной поликонденсации при УФ–облучении как в растворе, так и в конденсированном состоянии (в виде пленок). В составе пленок процессы фотополимеризации олигомеров протекают по 3D-механизму, результатом чего является радикальное сглаживание микрорельефа формирующегося оксидного слоя (среднее отклонение профиля поверхности от базовой линии уменьшается с 28 до 10 нм) и снятие внутренних напряжений в пленке, приводящее к исчезновению исходного сетчатоподобного микрорельефа поверхности. Это обеспечивает сохранение размерной стабильности микрорисунков при использовании пленок на основе термоактивированной полимолибденовой кислоты в качестве высокоустойчивого неорганического фоторезиста для глубокого ионного травления.

Ключевые слова: фотополимеризация; фоторезисты; оксосоединения; оксид молибдена.

UV-INDUCED POLYCONDENSATION OF MOLYBDENUM OXOCOMPOUNDS

Tatiana Sviridova, Vladimir Odzaev, Dmitry Sviridov
*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus
sviridova@bsu.by, odzaev@bsu.by, sviridov@bsu.by*

The photopolymerization behavior of thin films of hydrated molybdenum oxide derived from polymolybdic acid has been investigated. It has been shown that thermal treatment of polymolybdic acid aqueous solutions yields colloids with low degree of polydispersity that demonstrate enhanced photoactivity exhibiting photoinduced polycondensation both in the solution and in the condensed state. The photopolymerization occurs through the 3D mechanism that leads to the radical smoothing of microrelief of the film (the roughness mean deviation evaluated from AFM images exhibits decrease from 28 to 10 nm upon UV–exposure). The photopolymerization also relieves internal stresses that leads to the disappearance of the initial net-like surface relief. Such photopolymerization behavior ensures enhanced dimensional stability of the patterns generated with the use of thermoactivated polymolybdic acid as the material for inorganic photoresists suitable for deep ion beam etching.

Keywords: photopolymerization; photoresists; oxocompounds; molybdenum oxide.

Введение

Выраженная координационная лабильность и редокс-активность, присущие оксидно-гидроксидным соединениям металлов *d*-блока (в первую очередь, оксосоединениям молибдена, вольфрама, ванадия), определяют их способность к участию в поликонденсационных процессах, протекающих через стадии реверсивного окисления-восстановления, интенсивность развития которых оказывается крайне чувствительной к актиничному облучению. Последнее открывает широкие возможности по использованию оксидно-гидроксид-

ных соединений переходных элементов в качестве пленочных фоторезистивных материалов для литографических приложений [1, 2], отличающихся высокой термической и химической устойчивостью. Фоторезисты на основе высших оксидов переходных металлов пригодны для создания высокоустойчивых масок для глубокого ионного травления и позволяют отказаться от традиционно используемых для указанных приложений многослойных маскирующих структур, представляющих собой комбинацию фоточувствительных и термостойких слоев.

Ранее было показано, что фоточувствительные (способные к фотоиндуцированной поликонденсации) оксидные слои могут быть получены из растворов смешанной оксокислоты молибдена-ванадия методами спинкоутинга [1, 2]. Поликонденсационные процессы в слоях в такого рода обусловлены УФ-стимулированными редокс-превращениями с участием оксосоединений, промежуточные продукты которых оказываются стабилизированными в гетероатомных гидроксоолигомерных цепочках [3]. В то же время, сложный состав оксидно-гидроксидных соединений молибдена-ванадия может оказывать неконтролируемое влияние на протекание фотоиндуцированных поликонденсационных процессов. Роль этого фактора может быть минимизирована в случае перехода от смешанных к индивидуальным оксидно-гидроксидным соединениям с низким уровнем полидисперсности входящих в их состав олигомерных образований. Наиболее перспективным с точки зрения осаждения бездефектных оксидных слоев является использование водных растворов молибденовой оксокислоты, в случае которой процессы спонтанной поликонденсации заторможены во времени [3].

Цель настоящего исследования состояла в изучении возможности получения высокооднородных оксид-молибденовых слоев, способных к фотостимулированной полимеризации в конденсированном состоянии – перспективных фоторезистивных материалов нового поколения.

Результаты и их обсуждение

Оксид-молибденовые слои были получены нанесением водного раствора молибденовой кислоты (синтезирована методом ионного обмена) на подложки из монокристаллического кремния. Исследования, выполненные с использованием электронной и атомно-силовой микроскопии показали, что, несмотря на то, что процессы спонтанной полимеризации молибденовой оксокислоты сильно заторможены во времени,

интенсивность их протекания крайне чувствительна по отношению к концентрации оксокислоты (рис. 1). Действительно, оксидно-гидроксидные слои с низким уровнем дефектности осаждаются только из разбавленных растворов оксокислоты (предельной концентрацией является $0,1 \text{ моль/дм}^3$).

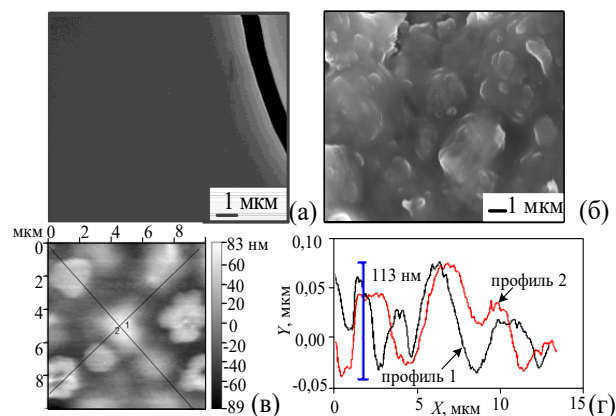


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения (а, б), изображения, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии (в) и профиль (г) поверхности пленок, осажденных из 0.1 М (а), 0.2 М (б, в, г) раствора молибденовой кислоты

Повышение концентрации раствора до 0.2 М приводит к образованию участков локального пересыщения в оксидном слое, в результате чего формируются оксидные слои глобулярной архитектуры, проявлением которой является появление выраженного микрорельефа поверхности.

Недостатком пленок, осажденных из разбавленных растворов молибденовой оксокислоты, являются локальные растрескивания, возникновение которых может быть, однако, нивелировано за счет перехода к еще более разбавленным растворам (0.01 М) при условии кратковременного термостимулирования поликонденсационных процессов (50°C , 5 минут) в растворе, используемом для нанесения пленки.

После термоактивации оксомолибденовые олигомеры оказываются крайне чувствительными по отношению к процессам фотостимулированной поликонденсации, которая протекает не только в конденсированном состоянии (в пленках), но и в

разбавленных растворах (рис. 2) (в последнем случае поликонденсация проявляется как снижение оптического поглощения в длинноволновой области спектра, то есть за пределами области собственного поглощения полимеризованной оксокислоты, что указывает на уменьшение количества центров светорассеяния).

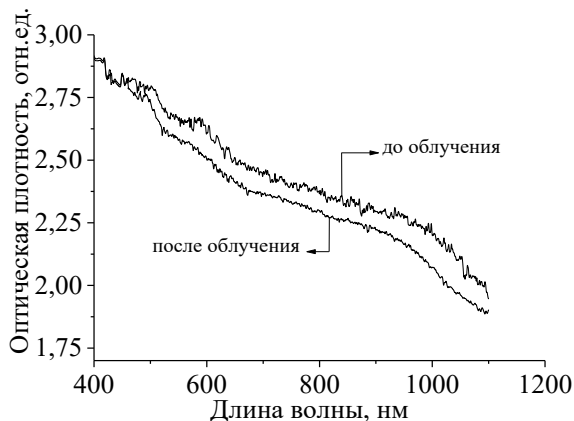


Рис. 2. Изменение спектров поглощения 0.2 М раствора оксокислоты молибдена в результате экспонирования линией 253.7 нм ртутной лампы (10 мин)

Результаты исследования, выполненного с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 3), свидетельствуют о том, что в процессе УФ-облучения среднее отклонение профиля поверхности от базовой линии уменьшается с 28 до 10 нм.

Таким образом, высокая фотополимеризационная активность термоактивированных олигомеров выступает в качестве основной причины сглаживания исходного сетчатоподобного микрорельефа поверхности исследуемых оксидных слоев, наблюдающегося в результате УФ-облучения (рис. 3). Протекающая в пленке объемная сшивка сопровождается повышением ее компактности, но не приводит к развитию дополнительных внутренних напряжений.

Заключение

Выполненное исследование свидетельствует о том, что на основе термически активированных олигомеров молибденовой

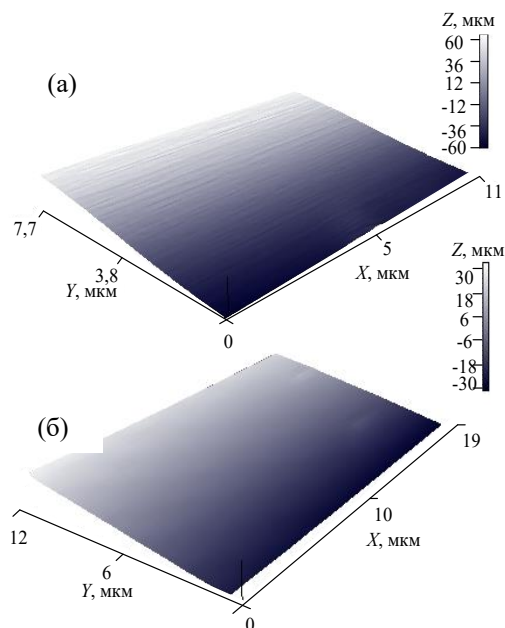


Рис. 3. Атомно-силовые изображения поверхности пленок, осажденных из 0,01 М раствора молибденовой кислоты: до (а) и после УФ-облучения (б)

кислоты могут быть получены фоторезистные пленочные материалы, способные к эффективной 3D сшивке под действием УФ-облучения при одновременном снятии внутренних напряжений, гарантирующем размерную стабильность получаемого микрорисунка.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Микро и нанoeлектроника», задание 3.11.4 (№ гос.регистрации 20212675).

Библиографические ссылки

1. Свиридова Т.В., Садовская Л.Ю. Кокорин А.И., Лапчук Н.М., Свиридов Д.В. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках MoO_3 и смешанного оксида $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$. *Химическая физика* 2016; 35(7): 3-8.
2. Барабошина А.А., Свиридова Т.В., Цыбульская Л.С., Кокорин А.И., Свиридов Д.В. Неорганические фоторезисты на основе смешанных оксидов молибдена и ванадия. *Доклады Национальной Академии наук Беларуси* 2015; 59(4): 68-71.
3. Sviridova T.V., Stepanova L.I., Sviridov D.V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M., Herrera T., eds. *Molybdenum: Characteristics, Production and Application*, NY: Nova Sci. Publ.; 2012. P. 147-179.