

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
2. Бахвалов Г.Т. Защита металлов от коррозии. – М.: Металлургия, 1964. – 288 с.
3. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь, 1987. – 254 с.
4. Спиридонов А.В. Современное состояние и перспективы совершенствования светопрозрачных ограждений // Строительные материалы. – 1998. – № 7. – С. 4–6.
5. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.
6. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем  $AgN_3(A)$  – металл // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 8. – С. 22–25.
7. Суrowой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид таллия – металл // Химическая физика. – 2001. – Т. 20. – № 12. – С. 15–22.
8. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз гетеросистем «азид свинца – кадмий» // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 95–99.
9. Бескислородная медь / Под ред. А.А. Преснякова. – Алма-Ата: Наука, 1985. – 136 с.
10. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. – М.: Советское радио, 1977. – Т. 1. – 664 с.
11. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме. – М.: Высшая школа, 1989. – 110 с.
12. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шапльгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
13. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. – Новосибирск: Наука, 1979. – 336 с.
14. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: Иностран. лит-ра, 1962. – 559 с.

УДК 541.18:546.57

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛА В СИСТЕМЕ ТРИФТОРАЦЕТАТ СЕРЕБРА – ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ – МЕТАКРИЛОВЫЙ СОПОЛИМЕР

Е.В. Анищенко, Г.В. Лямина\*, Н.М. Коршикова, Г.М. Мокроусов\*

ОАО «Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов», г. Томск

\*Томский государственный университет

E-mail: mgm@xf.tsu.ru

*Методами атомно-силовой микроскопии, вольтамперометрии, оптической спектроскопии проанализировано влияние компонентов среды на процесс формирования наночастиц серебра в композиционном растворителе метилцеллозольв – бутилацетат – толуол и в растворе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой. Добавки бутилацетата и толуола способствуют повышению устойчивости комплексов ионов серебра с метилцеллозольвом. Молекулы сополимера в растворе препятствуют укрупнению наночастиц, замедляя процесс их осаждения.*

### Введение

Акриловые полимеры являются основой многих резистов, используемых в технологии литографии коротковолнового ультрафиолета и электронной литографии. Устойчивость таких резистов в процессах плазмохимического травления диэлектрических и металлических пленок недостаточна. Одним из способов ее повышения является модифицирование резистов металлсодержащими соединениями [1, 2]. Наличие ионов металлов в составе резиста также способствует повышению его термостойкости и чувствительности к электронному лучу [3].

Ранее была рассмотрена возможность модифицирования солью серебра резиста на основе сополимера метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) [4]. Соль вводили в резист, представляющий собой раствор сополимера в смеси органических растворителей: метилцеллозольва (МЦ), бутилацетата (БА) и толуола (Тол). При термообработке сформированных резистивных покрытий на-

блюдали выделение серебра на их поверхности. Мы предполагаем, что этому процессу предшествует образование наноразмерных частиц металла в растворе сополимера. Растворители способствуют гомогенному распределению соли металла в растворе и одновременно могут являться восстановительной средой по отношению к ионам серебра [5], а молекулы сополимера стабилизируют дисперсную фазу, непосредственно участвуя в процессе формирования частиц металла. Реакции восстановления ионов металлов в растворах полимеров многостадийны, механизмы большинства конкретных химических превращений, приводящих к образованию металлсодержащих частиц мало исследованы [6].

В настоящей работе рассмотрено влияние природы компонентов среды (метилцеллозольва, бутилацетата, толуола и метакрилового сополимера) на скорость образования наночастиц металла в растворах трифторацетата серебра. Формирование наноразмерных частиц в данных системах проходит через стадию образования комплексных соединений. Фиксируя

наличие того или иного соединения, определяя его относительную прочность в растворе, можно сделать вывод о скорости образования частиц и о роли каждого компонента среды в данном процессе, что и является основной целью данной работы.

Для изучения процесса образования частиц серебра использованы следующие методы анализа: *вольтамперометрия* – определение содержания комплексов ионов серебра и оценка их относительной устойчивости в различных средах; *оптическая спектроскопия* – идентификация наночастиц в растворах и *атомно-силовая микроскопия (АСМ)* – определение размера частиц серебра.

### Экспериментальные методики

Для исследований готовили 0,01 и 0,05 М растворы трифторацетата серебра в индивидуальных растворителях (квалификация ч.д.а.) и их смесях: метилцеллозольв – бутилацетат (90:10 об. %) и метилцеллозольв – толуол (90:10 об. %) и метилцеллозольв – бутилацетат – толуол (75:15:10 об. %); метилцеллозольв – бутилацетат – толуол – сополимер ММА с МАК. Для удаления следов влаги в растворители добавляли молекулярные сита (тип – 3А). Перед исследованием растворители отфильтровывали через полиамидный фильтр (диаметр пор 0,5 мкм). Трифторацетат серебра синтезировали по методике, описанной в [7]. Полученную соль хранили в эксикаторе с силикагелем без доступа света.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА-граммы) растворов трифторацетата серебра регистрировали на полярографе ПУ-1 в трехэлектродной ячейке при дифференциальном режиме изменения потенциала со скоростью развертки 30 мВ/с. Индикаторный электрод – импрегнированный парафином графит. В качестве фоновых электролитов использовали исследуемый растворитель. Для повышения проводимости в него вводили трифторацетат калия (0,2 М). После записи каждой кривой поверхность электрода обновляли шлифовкой о фильтровальную бумагу (синяя лента) и выдерживали в растворе дитизона в  $\text{CS}_2$ .

Спектры поглощения растворов трифторацетата серебра регистрировали на спектрофотометре “Spectord M-40” в диапазоне длин волн 260...900 нм. Длина оптического пути составляла 1 см.

Размер частиц определяли с помощью атомно-силового микроскопа Solver P-47 в контактном режиме сканирования. Образцы готовили следующим образом: 1–2 капли исследуемого раствора наносили на подложки из монокристаллического кремния и выдерживали при температуре 21 °С до полного испарения растворителя.

Все исследования проводили при температуре  $21 \pm 1$  °С.

### Результаты и их обсуждение

Наличие наноразмерных частиц в системах органический растворитель – трифторацетат серебра

доказано с помощью метода АСМ. Изображения частиц представлены на рис. 1. По данным АСМ через час после растворения соли в смеси растворителей формируются частицы, размер которых составляет 50...500 нм.

В оптических спектрах исследуемых растворов наблюдается полоса поглощения в области 330...550 нм с максимумом  $415 \pm 10$  нм (рис. 2), характерная для наночастиц серебра [8]. Поглощение света наночастицами серебра в этом диапазоне обусловлено колебаниями электронов в поверхностном слое наночастиц [8, 9]. В системе трифторацетат серебра – смесь растворителей наблюдается снижение интенсивности поглощения по сравнению с поглощением, зарегистрированным в метилцеллозольве (рис. 2, кривые 1, 2). Это свидетельствует о влиянии бутилацетата и толуола на процесс формирования частиц металла.

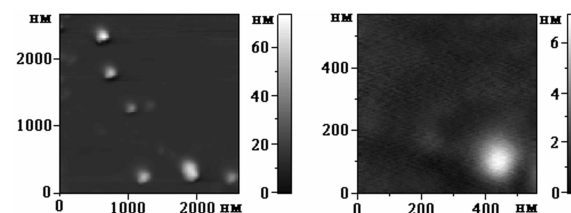


Рис. 1. АСМ-изображения частиц серебра, полученных в композиционном растворителе МЦ – БА – Тол, через час после приготовления растворов

Существование соединений ионов серебра с органическими лигандами различной природы показано с помощью метода циклической вольтамперометрии. На рис. 3 представлены циклические вольтамперные кривые, полученные в растворах трифторацетата серебра. Видно, что значения потенциалов восстановления ионов, отвечающие устойчивости комплексного соединения с органическими лигандами, отличаются в различных средах. Наиболее отрицательный потенциал наблюдается в смеси метилцеллозольв – бутилацетат – толуол (рис. 3, кривая 4). Очевидно, что скорость образования наночастиц в этой системе будет самой низкой, т.к. в этом случае образуется наиболее прочное соединение ионов серебра с трифторацетатанионом и молекулами растворителя. Восстановление ионов серебра в метилцеллозольве наблюдается при более положительном значении потенциала (рис. 3, кривая 1). Соответственно в этом растворителе следует ожидать относительно высокой скорости образования частиц. Несмотря на то, что основной сольватирующий лиганд во всех смесях – метилцеллозольв, являющийся весьма реакционноспособным соединением [10], значительные отличия на катодных участках ЦВА-грамм показывают, что бутилацетат также принимает участие в координировании ионов серебра: значение их потенциала восстановления в системе метилцеллозольв – бутилацетат смещается в более отрицательную область (рис. 3, кривая 2). При введении толуола в метилцеллозольв значение потенциала восстановления не изменяется (рис. 3, кривая 3) и, следова-

тельно, толуол не принимает участия в координации ионов серебра.

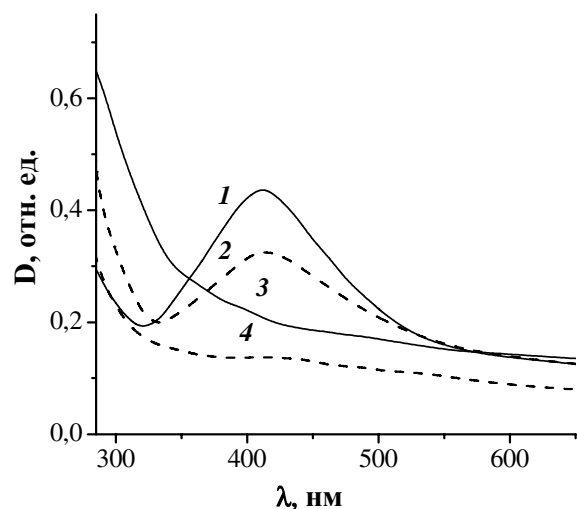


Рис. 2. Спектры поглощения  $CF_3COOAg$  ( $C=5 \cdot 10^{-2}$  M) в органических растворителях: 1, 4) МЦ; 2, 3) МЦ – БА – Тол. Время выдержки растворов: 1, 2) 15 мин; 3, 4) 24 ч

На рис. 4 показано изменение поглощения растворов от времени при  $\lambda=415$  нм. Уменьшение поглощения, вероятно, обусловлено снижением содержания наночастиц в объеме раствора вследствие их укрупнения и выделения твердой фазы в осадок. Коллоидные частицы серебра в органических растворителях агрегируются за 20...50 мин в зависимости от состава среды (рис. 4). Через сутки в растворах наблюдается осадок черного цвета (частицы микронных размеров). При этом в оптических спектрах растворов исчезает полоса поглощения в диапазоне 330...550 нм (рис. 2). Наблюдаемые отличия в величине оптической плотности для растворов трифторацетата серебра в метилцеллозоле и в смеси растворителей (рис. 2, кривые 3, 4), вероятно, связаны с замедлением процесса формирования и выпадения частиц в системе МЦ – БА – Тол.

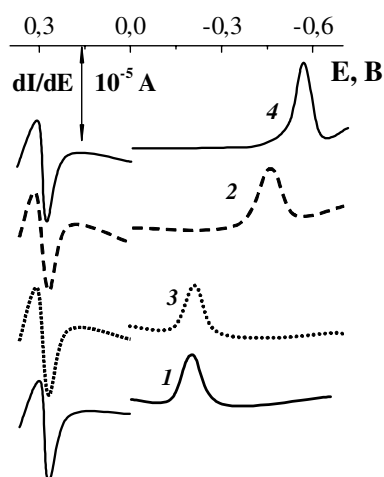


Рис. 3. Фрагменты ЦВА-грамм, полученных на графитовом электроде в растворах  $CF_3COOAg$  в органических растворителях: 1) МЦ; 2) МЦ-БА; 3) МЦ –Тол; 4) МЦ-БА-Тол

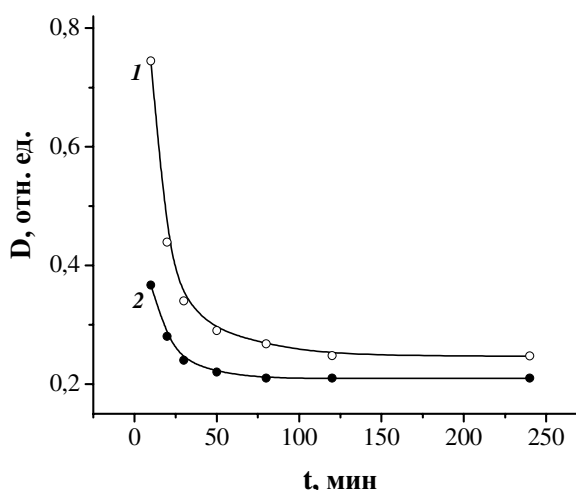


Рис. 4. Изменение поглощения ( $\lambda=415$  нм) в системах  $CF_3COOAg$  – органический растворитель: 1) МЦ; 2) МЦ-БА-Тол

Для подтверждения этой гипотезы с помощью вольтамперометрии была изучена зависимость содержания ионов серебра в указанных растворителях от времени. В качестве аналитического сигнала был выбран ток восстановления ионов серебра.

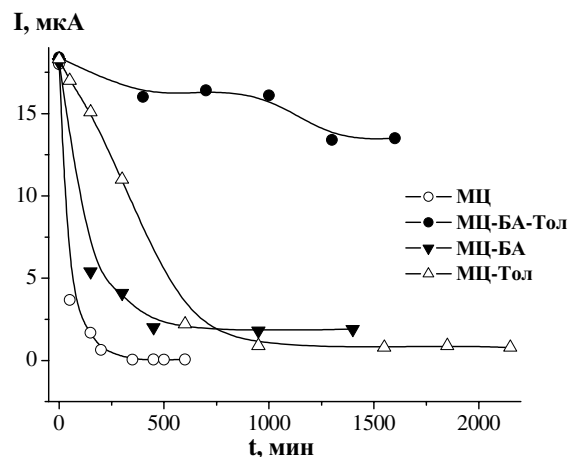


Рис. 5. Изменение содержания ионов серебра в различных растворителях от времени (по току восстановления)

Из зависимостей ток восстановления (пропорциональный содержанию ионов серебра) – время видно, что выдвинутое предположение верно (рис. 5). В метилцеллозоле содержание ионов серебра уменьшается значительно быстрее, чем в других растворителях: через 350 мин их концентрация устанавливается постоянной. Следовательно, в этот момент большая часть ионов уже прореагировала, образовав наночастицы. В смеси метилцеллозоля с толуолом концентрация ионов серебра устанавливается постоянной через 500 мин. Согласно данным, полученным с помощью циклической вольтамперометрии, толуол не принимает участия в координации ионов серебра. Влияние данного растворителя на скорость образования частиц можно объяснить его низкой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon=2,38$ ): введение его в систему может препятство-

вать образованию и агрегации коллоидных частиц. Процесс выпадения частиц серебра в системе метилцеллозоль – бутилацетат – толуол самый медленный: концентрация ионов серебра устанавливается постоянной только через 20 сут.

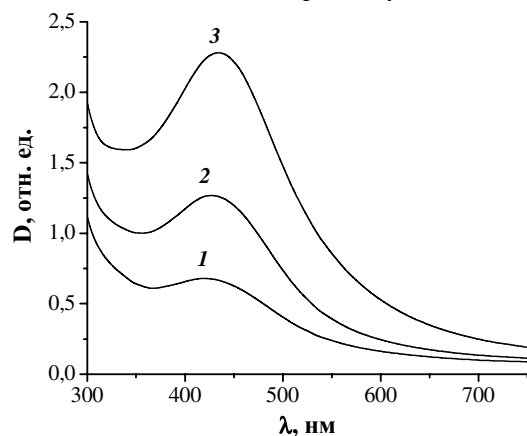


Рис. 6. Спектры поглощения  $CF_3COOAg$  ( $C = 5 \cdot 10^{-2}$  М) в растворе сополимера MMA – МАК. Время выдержки растворов: 1) 0,5 ч; 2) 2 ч; 3) 24 ч

Восстановление ионов серебра в растворе сополимера MMA – МАК в композиционном растворителе (метилцеллозоль – бутилацетат – толуол) по данным оптической спектроскопии сопровождается смещением максимума полосы поглощения в длинноволновую область спектра ( $\lambda_{\max} = 430 \pm 10$  нм), рис. 6. Смещение и асимметрия полосы поглощения могут быть вызваны взаимодействием молекул сополимера с образующимися наночастицами. Интенсивность полосы поглощения, связанной с образованием наночастиц, увеличивается от времени выдержки растворов, что свидетельствует о дальнейшем процессе роста частиц [11].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моро У. Микролитография: в 2-х ч. – М.: Мир, 1990. – 1235 с.
2. Medeiros D.R., Aviram A., Guarnieri C.R., Huang W.-S. Recent progress in electron-beam resists for advanced mask-making // IBM Journal of Research and Development. – 2001. – V. 45. – № 5. – P. 639–650.
3. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. – М.: Химия, 1988. – 384 с.
4. Еремина Н.С., Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М., Денискина О.И. Литографические свойства и электрическая проводимость модифицированного серебром акрилового резиста // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70. – № 9. – С. 1579–1581.
5. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L.M. Formation of PVP-Protected Metal Nanoparticles in DMF // Langmuir. – 2002. – V. 18. – № 7. – P. 2888–2894.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что молекулы сополимера участвуют в процессе формирования наночастиц серебра. В частности способствуют одновременному появлению большего числа зародышей, а также стабилизируют их, замедляя процесс формирования более крупных частиц.

#### Заключение

С помощью метода атомно-силовой микроскопии показано, что частицы размером порядка 50...500 нм формируются в системе трифторацетат серебра – композиционный растворитель (метилцеллозоль – бутилацетат – толуол – 75:15:10, об. %) через час после приготовления растворов.

Скорость процесса образования наночастиц при введении в метилцеллозоль других растворителей уменьшается. Введение в раствор бутилацетата способствует увеличению устойчивости комплекса метилцеллозоля с трифторацетатом серебра и замедляет процесс образования наночастиц. Снижение скорости образования частиц серебра при введении в систему толуола очевидно связано с низкой диэлектрической проницаемостью этого растворителя.

Постоянная концентрация ионов серебра устанавливается в метилцеллозоле за 5,8 ч; в смесях метилцеллозоль – бутилацетат за 7,5 ч; метилцеллозоль – толуол за 15,8 ч; метилцеллозоль – бутилацетат – толуол за 20 сут. Очевидно, что это время соответствует окончанию процесса формирования частиц.

Восстановление ионов металла в органических растворителях сопровождается быстрым ростом наночастиц и выделением их в осадок. Молекулы метакрилового сополимера взаимодействуют с образующимися наночастицами, предотвращая их укрупнение.

6. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
7. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Бауэра. – М.: Мир, 1985. – Т. 4. – 447 с.
8. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
9. Liz-Marzán L.M. Nanometals: formation and color // Materialstoday. – 2004. – February. – P. 26–31.
10. Михантьев В.Б., Михантьева О.Н. Эфиры гликолей. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. – 180 с.
11. Carotenuto G., DeNicola S., Nicolais L. Spectroscopic study of the growth mechanism of silver microclusters // Journal of Nanoparticle Research. – 2001. – № 3. – P. 469–474.