

ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ЛУЧА НА КРИСТАЛЛЫ И ПЛЕНКИ АМИНИЕВЫХ И АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Е.Н. Разов^{1,2}, В.В. Семенов³

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия

² Институт проблем машиностроения РАН – филиал ФГБНУ «Федеральный
исследовательский центр Институт прикладной физики РАН»,
г. Нижний Новгород, Россия

³ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия

Представлены результаты исследования действия пучка электронов на кристаллы нитрило триацетата тетраметилэтилендиаминия $[\text{HMe}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{H}]^{2+}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{-}_2$, тетрагидрата гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полимерного тригидрата нитрилотриметиленфосфоната цинка $(\text{ZnH}_4\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_n$, на пластинчатый кристалл 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиний) трифторацетата $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^- \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ $\text{O}(\text{O})\text{CCF}_3$ и пленки моноэтаноламиниевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+{}_2[(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]^{2-}$. В качестве инструмента воздействия использовали электронный микроскоп Tescan VEGA II. Микрорельеф исследовали при увеличениях от 500х до 50000х. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и 10 кВ и рабочем расстоянии 3–8 мм, использовали детекторы вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE). В качестве материала подложек для пленок использовали медно-никелевый сплав и силикатное стекло. Облучение кристаллов и пленок производили пучком электронов различной мощности, формируя участок размером 20 × 20 мкм. При малой мощности размеры участка составляют строго 20 × 20 мкм, поверхность остается сравнительно ровной. У тонких плёнок возрастание мощности или увеличение экспозиции при сохранении мощности вызывает увеличение размеров на величину от 5 до 34 %. Максимальное воздействие вызывает образование дефектов в виде трещин, вздутий, пузырей, отверстий, кратеров. Подъем поверхности возрастает с увеличением дозы облучения.

Ключевые слова: соли аминов, фосфонат цинка, гептамолибдат аммония, пластинчатые кристаллы, электронолитография

Введение

Аммонийные соли в условиях вакуума при термическом воздействии распадаются [1] на амиак и протонную кислоту. В динамическом режиме в холодной зоне происходит обратный процесс конденсации до соли аммония. Аналогичные органические производные – соли аминов [2–4] – могут быть еще более чувствительными и разлагаться при пониженной температуре. Данное качество может оказаться полезным для организации процесса [5] электронолитографии. В отличие от неорганических солей аммония NH_4X , соли аминов R_4NX легко могут быть сформированы на поверхности подложек в виде достаточно эластичных пленок. Многие из них подвергаются очистке перекристаллизацией из растворов, получают в высокочистом состоянии и образуют кристаллы различной морфологии. Действие пучка электронов на какой-либо материал вызывает разнообразные физико-химические процессы, в том числе повышение температуры, и может привести к термическому разложению. При наличии соответствующего оборудования [6–8] сравнительные испытания химических соединений легко осуществить с помощью сканирующего электронного микроскопа. В настоящей работе представлены результаты исследования действия пучка электронов на кристаллы нитрилотриацетата тетраметилэтилендиаминия [9, 10], гептамо-

либдата аммония [11], нитрилотриметиленфосфоната цинка [12, 13], пластинчатого кристалла 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиний) трифторацетата и пленки моноэтаноламиниевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. Синтез и некоторые свойства аминиевых солей представлены в работе [14]. Аминиевые соли протонных кислот используются в качестве фармацевтических и агрохимических [15] препаратов, ионных жидкостей [16, 17], в процессах очистки нефти [18], при выделении [19] CO_2 из топочных газов. Наибольшее количество практических приложений [20] нашли аминспирты: моно-, ди- и триэтаноламины. Для сравнения был испытан органический полимер – полиметилметакрилат (ПММА). Последний представляет собой наиболее известный [5, 21–24] фото-, электроно- и рентгенорезист. Следует сказать, что при использованных нами мощностях видимого воздействия электронного луча на полимер не установлено. Это свидетельствует о том, что изученные соединения обладают намного большей чувствительностью к е-лучу по сравнению с ПММА.

В реакциях аминов с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой $(\text{CH}_3)(\text{HO})\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$ (H_4L) (ОЭДФ), нитрилотриметиленфосфоновой $\text{N}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ (H_6L) (НТФ), нитрилотриуксусной $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ (H_3L) (НТА) и этилендиаминтетрауксусной $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (H_4L) (ЭДТА) кислотами чаще всего образуются игольчатые и нитевидные кристаллы, реже пластинчатые. Последние представляются наиболее удобными для исследований, поскольку имеют достаточно большие плоские ровные участки. Ранее мы сообщили [10] о возможности «сварки» двух нитевидных кристаллов нитрилотриацетата триэтаноламиния

$[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+[\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COO})_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ действием пучка электронов.

Исследованию теплового воздействия электронного зонда на образец посвящен целый ряд работ как экспериментального, так и теоретического характера [25–31]. В работе [25] при оценках тепловых нагрузок на исследуемый образец электронный зонд рассматривается как сфокусированный тепловой источник. Полная мощность электронного зонда определяется выражением вида:

$$W = I \cdot U,$$

где I – ток зонда (А); U – напряжение (В). В своей работе для оценки воздействия электронного пучка на образец мы использовали данную формулу, результат воздействия качественно оценивали по получаемым микрофотографиям.

При встрече потока электронов с обрабатываемым веществом их кинетическая энергия превращается в другие виды энергии. В работе [31] мощность потока энергии электронного пучка в месте его встречи с обрабатываемым материалом определяется следующим образом:

$$P = U \cdot I \cdot \eta,$$

где U – ускоряющее напряжение (кВ); I – сила тока луча (А); η – эффективный КПД нагрева.

Нагрев обрабатываемого материала электронным лучом осуществляется за счет выделения энергии в поверхностных слоях вещества и дальнейшей теплопередачи во внутренние слои. При электронно-лучевой обработке благодаря высокой интенсивности ввода энергии в вещество на обрабатываемой поверхности могут развиваться высокие температуры, превышающие точку кипения тугоплавких материалов. Съем материала с обрабатываемой поверхности за счет его испарения и взрывного вскипания лежит в основе размерной электронно-лучевой обработки. Согласно [26], методик по оценке значения КПД нагрева в общем виде пока не разработано и предлагаемые методики расчетов сложны.

Характерная энергия электронов в пучке составляет обычно 1–30 кэВ. Это означает, что электроны с такой энергией могут возбудить большое количество разнообразных процессов в объекте. Однако, за исключением специальных редких случаев (таких как органические материалы), энергии налетающих электронов недостаточно для разрыва химической связи. Поэтому электронно-зондовые методы относятся к неразрушающим методам анализа.

Значительная доля энергии, приносимой на образец электронным пучком, передаётся твёрдому телу в виде возбуждения колебаний решётки – фононов (нагрева образца). Если коэффициент теплопроводности образца достаточно высокий, то образец нагревается незначительно – не более 10 °С. В материалах с низкой теплопроводностью при высоких токах пучка (1 мкА) вследствие нагрева может происходить модификация микрообъёма образца (отжиг, изменение фазы, разрушение и т. д.). Нагрев в таких случаях может достигать от единиц до нескольких сотен градусов. Однако при типовых режимах работы (токах зонда ~ 10 нА) изменение или разрушение исследуемого образца, как правило, не наблюдается.

Экспериментальная часть

Электронная микроскопия выполнена на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Микрорельеф исследовали при увеличениях от 500х до 50000х. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм, использовали детекторы вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE). Облучение кристаллов и пленок производили пучком электронов различной мощности, формируя участок размером 20 × 20 мкм. *ИК-спектры* в виде суспензии в вазелиновом масле между пластинами KBr регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201, *спектры ЯМР ¹H и ¹³C* – на ЯМР спектрометре Bruker AV-300 в D₂O. *Элементный анализ* выполнен на автоматическом элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации CHNS, газ-носитель – гелий марки 6.0. Для регистрации *масс-спектра* использовали хромато-масс-спектрометр Trace GC Ultra/Polaris Q (Thermo Electron Corporation, США). *Термогравиметрический анализ* выполнен на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3+ METTLER TOLEDO, скорость нагрева составляла 5 град./мин, скорость подачи аргона – 20 мл/мин.

2,2'-(Этилендиокси)ди(этиламиний) бис(трифторацетат) (IV). К раствору 8,93 г ($7,83 \cdot 10^{-2}$ моль) трифторуксусной кислоты в 20 мл ацетона медленно добавили при перемешивании 5,81 г ($3,92 \cdot 10^{-2}$ моль) 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламина) в 15 мл ацетона. Растворитель отогнали в потоке аргона, остаток нагревали в вакууме до 100 °С. Получили 15,50 г желтой прозрачной вязкой жидкости, которая в течение суток отвердилась. Перекристаллизацией из этилацетата были выделены 7,20 г ($1,91 \cdot 10^{-2}$ моль, 49 %) 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиний) бис(трифторацетата) $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^- \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{O}(\text{O})\text{CCF}_3$ (V) в виде бесцветных чешуйчатых кристаллов. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3229, 3050, 2651, 2600, 2508, 2019, 1802, 1703, 1694, 1668, 1623, 1525, 1462, 1429, 1373, 1313, 1286, 1209, 1179, 1137, 1125, 1066, 1027, 985, 899, 881, 833, 804, 720, 595, 532, 518. ЯМР ¹H (D₂O): 3,11 м. (4H, CH₂N), 3,63 с. (4H, OCH₂CH₂O), 3,66 м. (4H, CH₂O). ЯМР ¹³C (D₂O): 39,02 с. (2C, CH₂N), 66,39 с. (2C, CH₂O), 69,56 с. (2C, OCH₂CH₂O), 116,30 кв. (CF₃, $J=291.8$ Гц), 168,20 с. (C=O). Масс-спектр, m/e: 69, 81, 95, 97, 111, 129, 149, 151, 161, 165, 178, 185, 199, 209, 227 (100 %), 239, 255, 285, 298, 313, 326, 353, 368. Найдено, %: С 31,61, Н 4,51, N 7,74. С₁₀H₁₈N₂O₆F₆. Вычислено, %: С 31,92, Н 4,82, N 7,45.

Обсуждение результатов**Кристалл нитрилотриацетата тетраметилэтилендиаминия**
 $[\text{HMe}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{H}]^{2+}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COO})_2]^-_2$

На рис. 1 представлено оптическое изображение пластинчатого кристалла нитрилотриацетата тетраметилэтилендиаминия $[\text{HMe}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{H}]^{2+}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COO})_2]^-_2$, полученного [10] в реакции нитрилотриуксусной кислоты с тетраметилэтилендиамином (ТМЕДА).

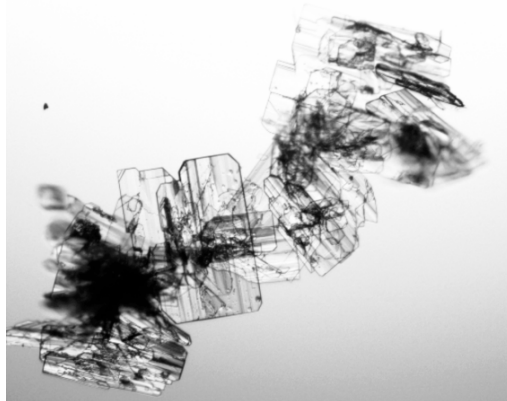


Рис. 1. Оптическое изображение пластинчатых кристаллов нитрилотриацетата тетраметилэтилендиаминия

Действие пучка электронов мощностью $5,5 \cdot 10^{-6}$ Вт в течение 30 с вызывает плавление, вспучивание аминиевой соли и выброс части ее в сторону в виде изогнутого рога (рис. 2б). Последовательное уменьшение экспозиции вызывает образование все более ровных участков. На поверхности последнего количество дефектов кажется минимальным. Обращает на себя внимание,

что формирование второго участка (рис. 2в) приводит к некоторому преобразованию первого. Он становится еще более диффузным и прозрачным, изгиб «рога» уменьшается. В дальнейшем малоинтенсивные лучи уже не оказывают влияния на преобразование первичного и других лежащих рядом участков. Не наблюдается также появления каких-либо дефектов поверхности кристалла.

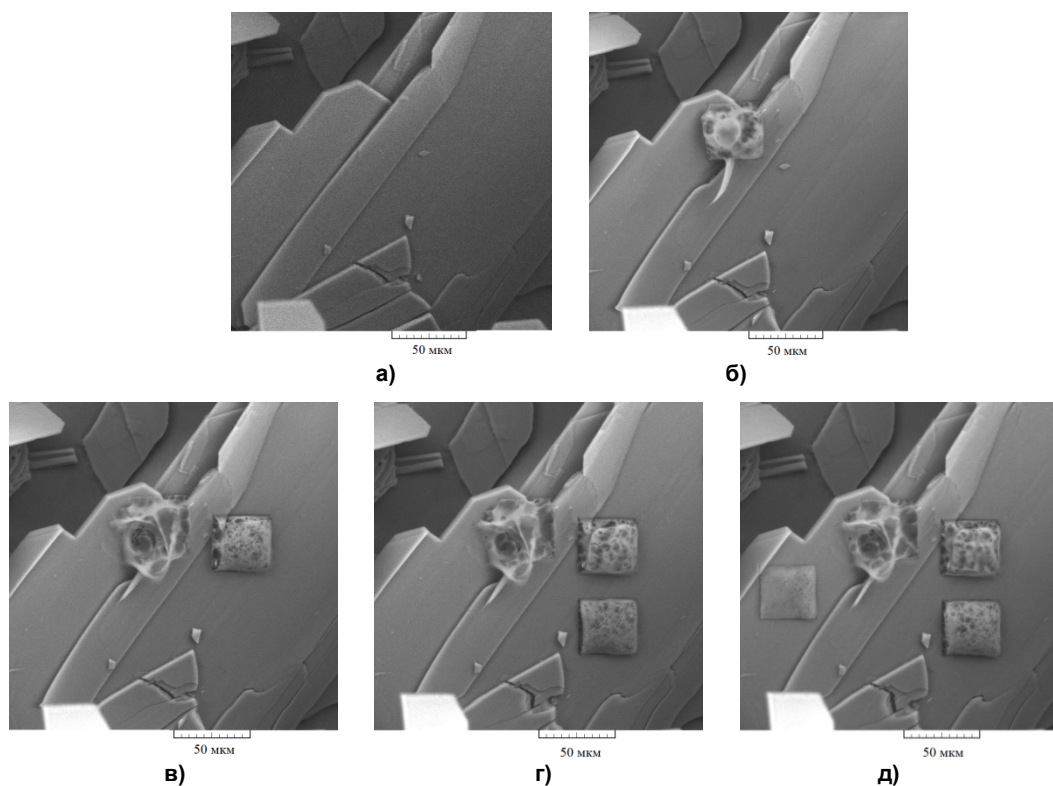


Рис. 2. Четыре стадии воздействия электронным лучом на пластинчатый кристалл нитрилотриацетата тетраметилэтилендиаминия: а – вид кристалла до облучения; б – действие пучка мощностью $5,5 \cdot 10^{-6}$ Вт 30 с; в – 12 с; г – 7 с; д – 3 с

На рис. 3 показано действие электронного пучка мощностью $5,5 \cdot 10^{-6}$ Вт в течение 15 с на торцевую часть разломленного кристалла, пронизанную каналами. Видно, что эффект оплавления и закупорки отверстий существует, но выражен слабо. Ослабление воздействия, по-видимому, вызвано рассеянием энергии при падении пучка электронов на изломанный (не плоский) участок.

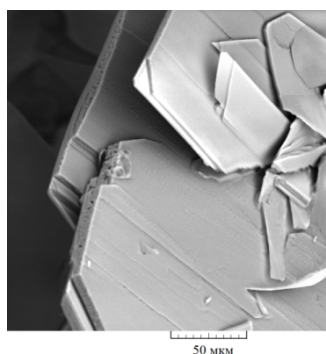


Рис. 3. Действие электронного пучка мощностью $5,5 \cdot 10^{-6}$ Вт в течение 15 с на торцевую часть разломленного кристалла нитрилотриацетата тетраметилэтилендиаминия, пронизанную каналами

На рис. 4 показаны пять стадий разрушения кристалла нитрилотриацетата тетраметилэтилендиаминия пучком электронов мощностью $5,5 \cdot 10^{-6}$ Вт при возрастании экспозиции. Наблюда-

ется последовательное усиление степени разрушения, затрагивающее не только облучаемую в данный момент площадь, но и предыдущие облученные участки, а также общую трансформацию плоскости, выраженную в расширении старых и появлении новых трещин. Экспозиция в 10 с приводит к скруглению и потере формы квадрата, 22 с – к плавлению и полной потере заданной формы.

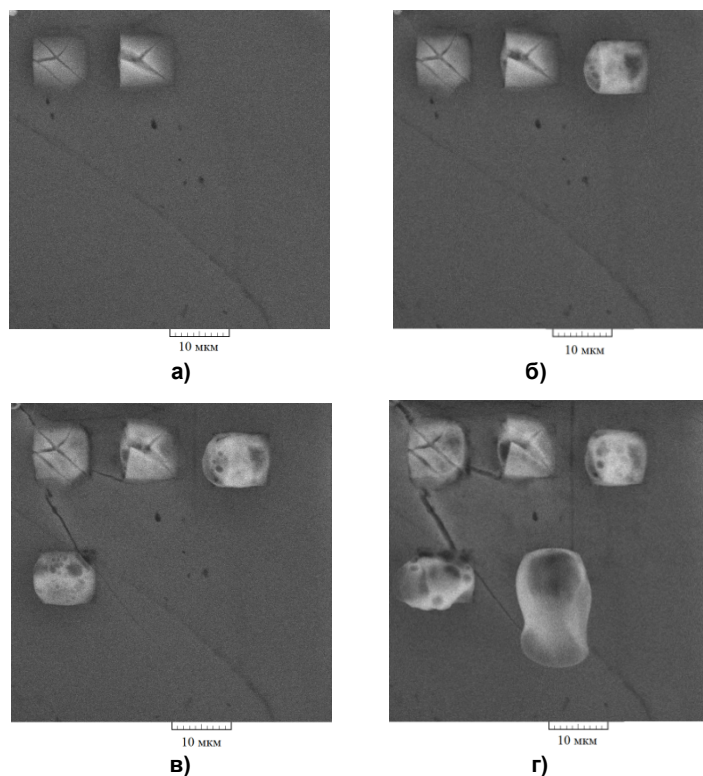


Рис. 4. Пять стадий локального разрушения кристалла нитрилтриацетата тетраметилэтилендиаминия электронным лучом мощностью $5,5 \cdot 10^{-6}$ Вт:
а – 5, 7 с, б – 5, 7, 10 с, в – 5, 7, 10, 14 с, г – 5, 7, 10, 14, 22 с

В результате действия пучка электронов сравнительно небольшой мощности $0,4 \cdot 10^{-6}$ Вт (рис. 5) но в течение длительного времени 600 с на участок плоскости кристалла 54×54 мкм с левой стороны сверху появился сопутствующий «кратер». Вспучивание пластины с прорывом и образованием отверстия произошло ближе всего к месту наибольшего разрушения участка квадратной формы, выраженного в виде плавления с выбросом материала. Рис. 5 свидетельствует о передаче напряжения в стороны от центра вхождения луча. Избыточная энергия вызывает разрушение пластины при наличии дефекта кристаллической решетки недалеко от места максимального воздействия пучка электронов. Степень разрушения зависит как от мощности луча, так и от экспозиции. Длительное воздействие (600 с) вызвало катастрофические изменения при умеренной мощности.

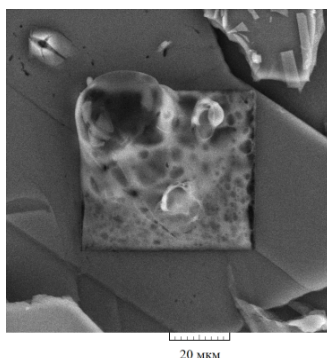


Рис. 5. Появление «кратера» рядом с облученным участком

Кристалл тетрагидрата гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [11] представляет собой удобный объект, поскольку на его кристалле можно выбрать (рис. 6а) достаточно большой ровный плоский участок. Рис. 6б демонстрирует действие пучка электронов на поверхность этого соединения. При умеренной мощности и экспозиции $6 \cdot 10^{-5}$ Вт (20 и 30 с) отсканированные участки выглядят малодефектными, имеют четкие границы. Более интенсивное воздействие $15 \cdot 10^{-5}$ Вт (60 с) вызывает образование неровной границы и появление видимых дефектов. Однако испарения и выбрасывания вещества, как это имеет место для кристалла нитрилтриацетата тетраметилэтилендиамина, не происходит.

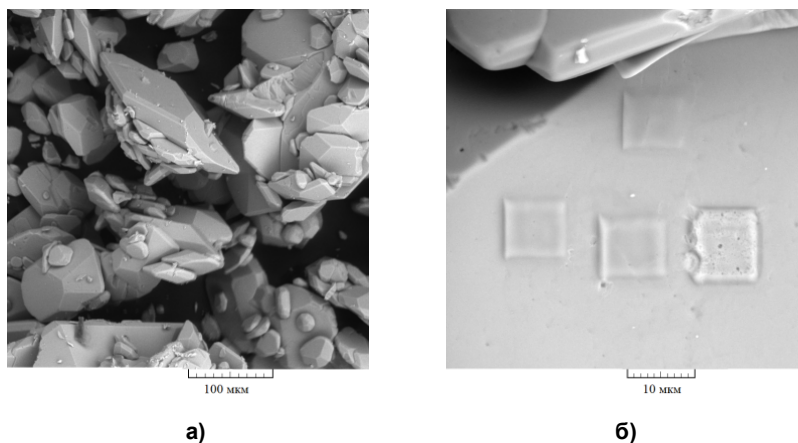


Рис. 6. Внешний вид кристаллов гептамолибдата аммония (а) и четыре стадии воздействия на него (б) электронным лучом возрастающей мощности от $6 \cdot 10^{-5}$ Вт (20 и 30 с) до $15 \cdot 10^{-5}$ Вт (20 с) и $15 \cdot 10^{-5}$ Вт (60с)

Кристалл нитрилтриметиленфосфоната цинка $(\text{ZnH}_4\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_n$

Нитрилтриметиленфосфонат цинка $(\text{ZnH}_4\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_n$, полученный [12] из оксида цинка и нитрилтриметиленфосфоновой кислоты $\text{N}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ (H_6L) (НТФ), представляет собой координационный полимер. Его кристаллы (рис. 7а) имеют хорошую огранку и также представляют собой удобный объект для исследования. В отличие от гептамолибдата аммония, данное соединение содержит в своем составе фосфорорганическую компоненту. В принципе, оно должно быть более чувствительно к действию электронного луча. Из рис. 7б, в действительности следует, что при соизмеримых мощностях степень деструкции поверхности сканированных участков больше, чем для сугубо неорганического кристалла $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В то же время она существенно меньше, чем в случае чисто органического соединения нитрилтриацетата тетраметилэтилендиамина.

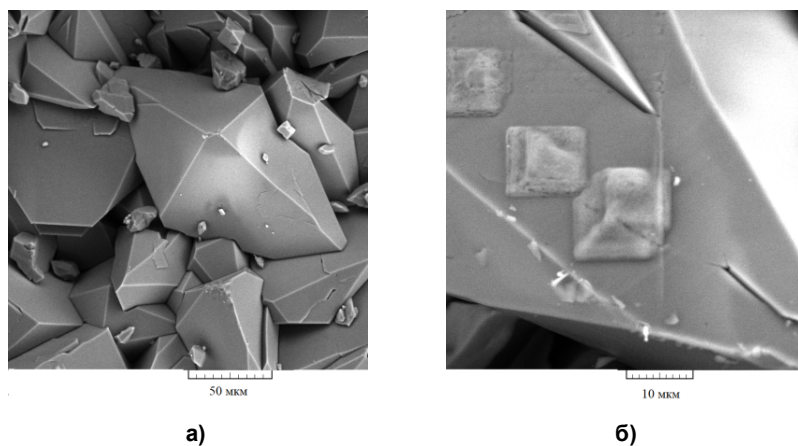
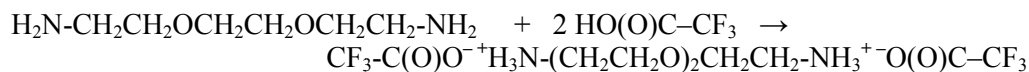


Рис. 7. Внешний вид кристаллов нитрилтриметиленфосфоната цинка (а) и три стадии воздействия на него (б) электронным лучом мощностью $4 \cdot 10^{-6}$ Вт, $5,5 \cdot 10^{-6}$ Вт, $34 \cdot 10^{-6}$ Вт в течение 10 с

Пластинчатый кристалл 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиний) трифторацетата

2,2'-(Этилендиокси)ди(этиламиний) трифторацетат синтезировали взаимодействием 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиния) с трифторуксусной кислотой в ацетоне:



Из пересыщенных растворов в этилацетате и тетрагидрофуране он выпадал в виде тонких пластинок (рис. 8).

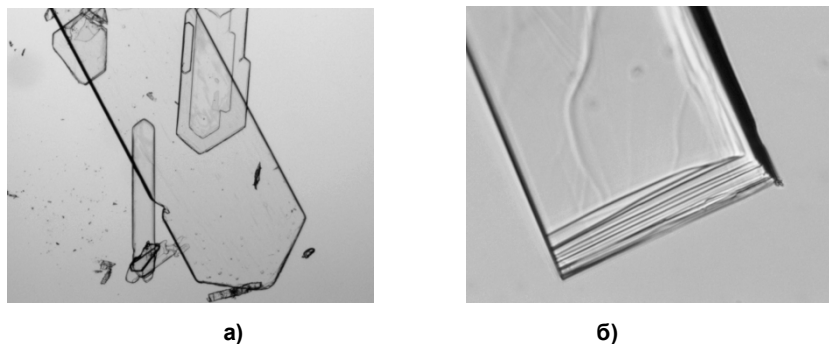


Рис. 8. Микроскопическое изображение пластинчатых кристаллов 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиний) трифторацетата: а – увеличение x40; б – x400

Из рисунка следует, что пластина состоит из плотно упакованных тонких слоев аминиевой соли. Волнистая поверхность верхнего слоя (рис. 8б) более четко прослеживается на СЭМ изображении (рис. 9).

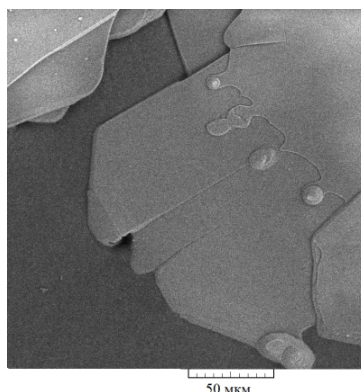


Рис. 9. СЭМ изображение пластинчатого кристалла 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиний) трифторацетата

Формирование пластины происходит последовательно слой за слоем. Самый верхний слой оказывается незавершенным. Его граница представляет собой волнистую линию с закругленными выступами и наплывами. Слоистое строение кристалла отчетливо проявляется при облучении электронным лучом. При малой экспозиции (рис. 10а) происходит отщепление одного или нескольких верхних слоев (эксфолиация), выражающееся в виде возвышения ряда участков поверхности над нулевым уровнем. Степень отщепления для участков различается. Расстояние от места падения луча до отщепла не является определяющим. Ближние деформированы меньше. По-видимому, место отщепления верхнего слоя зависит не столько от интенсивности воздействия, сколько от плотности упаковки слоев в пачке.

Обращает на себя внимание расположение деформированных участков. Все они расположены только по одну верхнюю сторону от места удара. Нижняя часть воздействию не подвергается. Ситуация усугубляется разделением двух полей длинной трещиной, протянувшейся по кристаллографической оси. При этом место вхождения луча находится на границе двух полей, но в основном в нижнем недеформированном поле. При внимательном рассмотрении можно заметить,

что верхнее поле несколько приподнято относительно нижнего. Возможно, удар, сконцентрированный и направленный в его торец, является наиболее сильным. Увеличение экспозиции (повторное воздействие е-луча) приводит (10б) к катастрофическим разрушениям верхнего поля, выражающимся в образовании крупных кратеров и дополнительных отщипов.

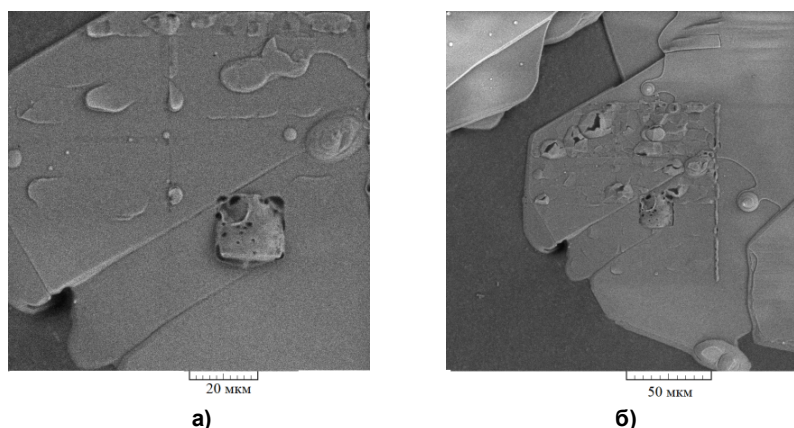


Рис. 10. СЭМ изображение пластинчатого кристалла 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиний) трифторацетата, подвергнутого воздействию электронного луча: а – $0,39 \cdot 10^{-6}$ Вт (20 с); б – $0,39 \cdot 10^{-6}$ Вт (300 с)

Из всех исследованных кристаллов пластины 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиний) трифторацетата обладают наибольшей летучестью. Аминеовые производные НТА и НТФ не удалось очистить возгонкой в вакууме, в то время как производные трифторуксусной кислоты легко сублимировались, подвергаясь, однако, частичному разложению. На рис. 11 представлены кривые термического анализа 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиний) трифторацетата. Пластинчатые кристаллы плавятся при 98 °С и теряли массу в диапазоне 194–243 °С. В ходе нагревания происходило накопление высококипящих олигомеров, о чем свидетельствовал асимметричный пик на кривой ДТГ. С его высокотемпературной стороны наблюдалось отчетливо выраженное плечо.

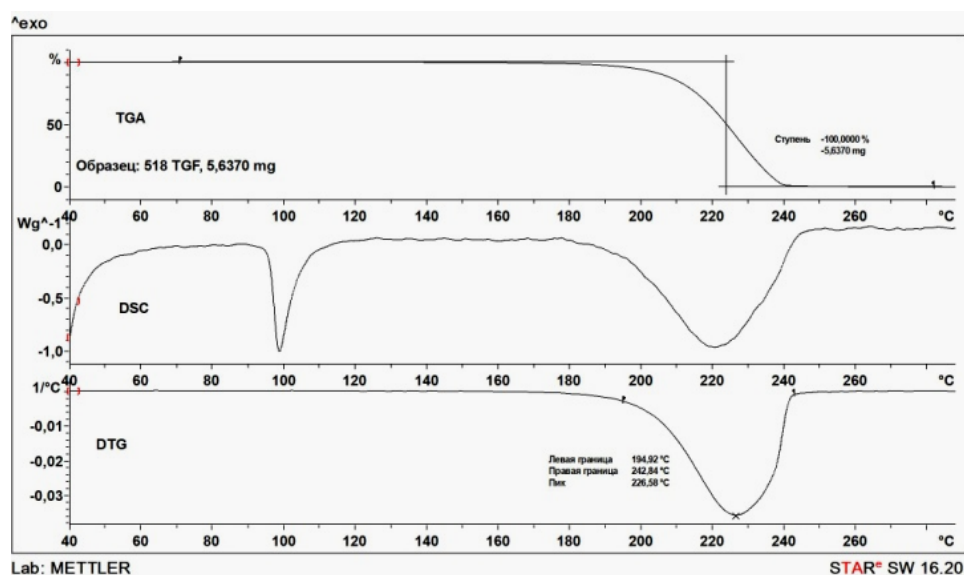


Рис. 11. Термический анализ 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиний) трифторацетата

Попытки произвести эксфолиацию (расщепление на отдельные тонкие слои) [32] кристаллов 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиний) трифторацетата обработкой ультразвуком суспензии в этилацетате или тетрагидрофуране не привели к успеху. УЗ-облучение в течение 1 ч привело к потере пластинчатой структуры. Тонкие пластины превратились в бесформенные мелкие частицы.

Пленка аминиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и 2-аминоэтанола

Аминиевая соль, полученная [33] из этилендиаминтетрауксусной кислоты и 2-аминоэтанола – (этилендиаминтетраацетат бис(моноэтаноламиния) – $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+{}_2[(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]^{2-}$, образует методом полива из раствора пленки достаточно высокого качества. В качестве подложек были использованы медно-никелевый сплав и предметное силикатное стекло. Данные материалы обладают существенно различающимися физическими свойствами и прежде всего электро- и теплопроводностью. Высокие значения этих показателей способствуют снятию отрицательного заряда, рассеянию и отводу тепла от места вхождения электронного луча в материал пленки.

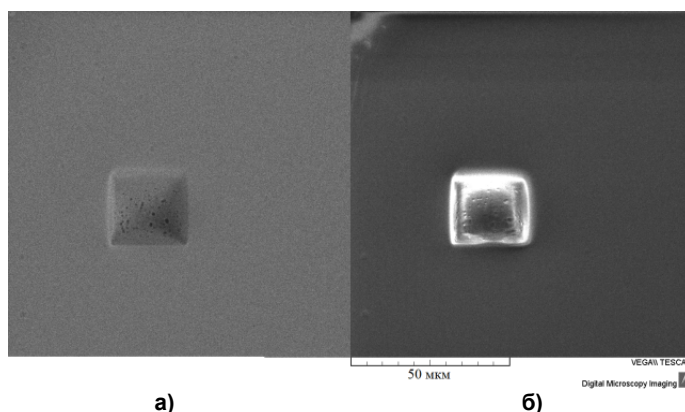


Рис. 12. Экспонирование участка 20 × 20 мкм пленки этилендиаминтетраацетата бис(моноэтаноламиния) на медно-никелевой подложке пучком электронов мощностью $7,9 \cdot 10^{-6}$ Вт в течение 20 с: а – детектор BSE; б – детектор SE

Детектор вторичных электронов SE (рис. 12б) лучше передаёт рельеф «квадрата». Видно, что его центральная часть размером 20 × 20 мкм более приподнята над плоскостью, чем кромка. Образовалась «квадратная шляпа» с узкими полями. При средней величине мощности облучения ($7,9 \cdot 10^{-6}$ Вт в течение 20 с) размер приподнятой части соответствует размеру облучаемого участка 20 × 20 мкм. Дополнительная кромка возникает из-за хорошей теплопередачи медно-никелевой подложки, увеличивая, таким образом, величину стороны квадрата 20 мкм до 24,2 мкм, то есть на 21 %.

Воздействие электронов на тонкую плёнку этилендиаминтетраацетата бис(моноэтаноламиния), нанесенную на стеклянную подложку, приводит к ярко выраженным последствиям. При малой мощности и малой экспозиции может быть сформирован квадрат с гладкой поверхностью и с увеличенными на 34 % размерами относительно облучаемого участка. Увеличение мощности потока электронов вызывает образование множества дефектов в виде бугров и ложбин. Длительное облучение (10 мин) при малой мощности пучка приводит к перегреванию материала пленки, выделению газов, образованию пузырей и их разрыву.

Таким образом, испытания посредством облучения пучком электронов показали, что чувствительность различных материалов существенно различается. Тонкая пленка аминиевой соли на силикатном стекле подвергается изменениям при сравнительно малых дозах облучения. Высокая теплопроводность подложки из медно-никелевого сплава способствует отведению энергии пучка электронов и требует большей мощности для эффективного воздействия. Кристалл неорганического соединения (гептамолибдата аммония) более устойчив, по сравнению с кристаллом органического (нитрилтриацетата тетраметилэтилендиаминия). Пластинчатый кристалл сложной структуры, состоящий из плотно упакованных слоев 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиний) трифторацетата, проявил максимальную чувствительность к воздействию пучка электронов.

Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № FFSE-2023-0005 «Органические, элементоорганические и координационные соединения – компоненты материалов для современных наукоемких технологий», рег. № 123031000051-4) с использованием оборудо-

вания центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Уникальный идентификатор RF---2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670). При выполнении работы использовались приборы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур». Эксперименты с использованием сканирующей электронной микроскопии выполнены в рамках государственного задания Института прикладной физики РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2021–2023 гг. по теме № 0030-2021-0025.

Список источников

1. *Неницеску К.* Общая химия. М.: Мир, 1968. С. 405.
2. *Неницеску К.Д.* Органическая химия. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. С. 534.
3. *Бартон Д., Оллис У.Д.* Общая органическая химия. Т. 3. М.: Химия, 1982. 736 с.
4. *Кинг Р.* В кн. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. Т. 1. М.: Химия, 1967. С. 367–467.
5. *Моро У.* Микролитография: Принципы, методы, материалы. Т. 1, 2. М.: Мир, 1990. 1227 с.
6. *Кларк Э.Р., Эберхардт К.Н.* Микроскопические методы исследования материалов. М.: Техносфера, 2007. 376 с.
7. *Ito H.* Chemical Amplification Resists for Microlithography // *Adv. Polym. Sci.* 2005, V. 172. P. 37. DOI: 20.1007/b97574.
8. *Селиванов Г.К., Мозжухин Д.Д., Грибов Б.Г.* // *Микроэлектроника.* 1980. Т. 9. Вып. 6. С. 517.
9. *Румянцев Р.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др.* // *Кристаллография.* 2021. Т. 66, № 3. С. 448. DOI: 10.31857/S002347612103022X.
10. *Семенов В.В., Новикова О.В., Румянцев Р.В. и др.* // *Кристаллография.* 2022. Т. 67, № 2. С. 239. DOI: 10.31857/0023476122020175.
11. *Химический энциклопедический словарь.* М.: Советская энциклопедия, 1983. С. 43.
12. *Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. и др.* // *Известия АН. Серия химическая.* 2020. № 9. С. 1778. DOI: 10.1007/s11172-020-2962-9.
13. *Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др.* // *Известия АН. Сер. Хим.* 2022. № 5. С. 980. DOI: 10.1007/s11172-022-3500-8.
14. *Семенов В.В.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2021. Т. 13, № 1. С. 88. DOI: 10.14529/chem210109.
15. *Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А.* // *Журнал общей химии.* 2021. Т. 91, № 12. С. 1807. DOI: 10.31857/S0044460X21120015.
16. *Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С.* Протонные алканоламмониевые ионные жидкости на основе триэтаноламмониевых солей карбоновых кислот // *Физика и химия стекла.* 2016. Т. 42, № 6. С. 807. DOI: 10.1134/S1087659616060092.
17. *Кондратенко Ю.А., Няникова Г.Г., Молчанова К.В. и др.* // *Физика и химия стекла.* 2017. Т. 43, № 5. С. 496. DOI: 10.1134/S108765961705008X.
18. *Фахриев А.М., Фахриев Р.А., Белкина М.М.* // Патент РФ № 2099631. 1995. БИ. 1997. № 35. С. 534.
19. *Баженов С.Д., Новицкий Э.Г., Василевский В.П. и др.* // *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. С. 957. DOI: 10.1134/S0044461819080024.
20. *Биргеле И.С., Кемме А.А., Купче Э.Л.* Кремнийорганические производные аминспиртов. Под ред. Э.Я. Лукевица. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
21. *Серова В.Н.* Полимерные оптические материалы. СПб.: Научные основы технологии. 2015. 384 с.
22. *О. Çetinkaya, G. Demirci, P. Mergo.* // *Optical Materials.* 2017. V. 70, No. 1. P. 25. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.05.009.
23. *Семчиков Ю.Д., Булгакова С.А., Семенов В.В. и др.* Композиция для получения позитивного электроно-рентгенорезиста. Патент РФ № 2044340. БИ № 26. 1995.

24. Булгакова С.А., Семчиков Ю.Д., Семенов В.В. и др. // Высокомолекул. соед. Сер. Б. 1995. Т. 37, № 4. С. 706.
25. Масловская А.Г., Сивунов А.В. // Компьютерные исследования и моделирование. 2012. Т. 4, № 4. С. 767. DOI: 10.20537/2076-7633-2012-4-4-767-780.
26. Масловская А.Г. // Моделирование систем. 2007. № 2(14). С. 40.
27. Castaing R. // Adv. In Electronics and Electron Physics. Ed. L. Marton. N.Y.: Acad. Press. 1960, V. 13. P. 317–386.
28. Филиппов М.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57, № 8. С. 163.
29. Бакалейников Л.А., Галактионов Е.В., Третьяков В.В. и др. // Физика твердого тела. 2001. Т. 43, № 5. С. 779. EDN: RYPHAB.
30. Мельников А.А., Потапкин А.Д. Математическое моделирование тепловых явлений, возникающих при взаимодействии электронного пучка с полупроводниковыми объектами // В кн.: Материалы XVI Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черногоровка. 2005.
31. Киселёв М.Г., Мрочек Ж.А., Дроздов А.В. Электрофизические и электрохимические способы обработки материалов. Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2014. 388 с.
32. Асланов Л.А., Дунаев С.Ф. // Успехи химии. 2018. Т. 87, № 9. С. 882. DOI: 10.1070/RCR4806locatt=label:RUSSIAN.
33. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др. // Кристаллография. 2023. Т. 68, № 2. С. 234. DOI: 10.31857/S0023476123020145.

Разов Евгений Николаевич – инженер 2-й категории кафедры физического материаловедения, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород); старший научный сотрудник, Институт проблем машиностроения РАН – филиал ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН» (г. Нижний Новгород). E-mail: razov_e@mail.ru

Семенов Владимир Викторович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород). E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 19 июня 2023 г.

DOI: 10.14529/chem230404

ACTION OF AN ELECTRON BEAM ON CRYSTALS AND FILMS OF AMINIUM AND AMMONIUM SALTS

E.N. Razov^{1,2}, razov_e@mail.ru

V.V. Semenov³, vvsemenov@iomc.ras.ru

¹ N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russian Federation

² Institute of Mechanical Engineering Problems of the Russian Academy of Sciences – branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution “Federal Research Center Institute of Applied Physics RAS”, Nizhny Novgorod, Russian Federation

³ G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Nizhny Novgorod, Russian Federation

The results of studying the action of an electron beam on tetramethylethylenediamine nitrilotriacetate crystals $[\text{HMe}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{H}]^{2+}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{2-}$, ammonium heptamolybdate tetrahydrate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, polymeric trihydrate of zinc nitrilotrimethylenephosphonate $(\text{ZnH}_4\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O})_n$, lamellar crystals of 2,2'-(ethylenedioxy)di(ethylamine) trifluoroacetate $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^- \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{O}(\text{O})\text{CCF}_3$ and films of the monoethanolamine salt of ethylenediaminetetraacetic acid $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^{2+}[(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]^{2-}$ are presented. A Tescan VEGA II electron microscope was used as an exposure tool. The microrelief

was examined at magnifications from 500x to 50000x. The survey was carried out at an accelerating voltage of 20 kV and a working distance of 2–8 mm, using detectors of secondary electrons (SE) and backscattered electrons (BSE). A copper-nickel alloy and silicate glass were used as the substrate material for the films. Irradiation of crystals and films was carried out by an electron beam of various powers, forming an area 20×20 μm in size. At low power, the area dimensions are strictly 20×20 microns, the surface remains relatively flat. An increase in power or an increase in exposure while maintaining power causes an increase in size by 5 to 34 %. The maximum impact causes the formation of defects in the form of cracks, swellings, bubbles, holes, and craters. The elevation of the surface increases with increasing radiation dose.

Keywords: amine salts, zinc phosphonate, ammonium heptamolybdate, lamellar crystals, electron lithography

Received 19 June 2023

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Разов Е.Н., Семенов В.В. Действие электронного луча на кристаллы и пленки аминиевых и аммониевых солей // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 127–138. DOI: 10.14529/chem230404

FOR CITATION

Razov E.N., Semenov V.V. Action of an electron beam on crystals and films of aminium and ammonium salts. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2023;15(4):127–138. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230404
