

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»**

УДК 621.382 : 621.383

МОЛОДЕЧКИНА ТАТЬЯНА ВИКТОРОВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ
ОКСИДОВ ТИТАНА ТЕРМОЛИЗОМ АЛКОКСИСОЕДИНЕНИЙ
ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск – 2004

Работа выполнена в Учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель: д.т.н., проф. Лыньков Л.М.
(Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»,
кафедра сетей и устройств телекоммуникаций)

Официальные оппоненты: д.х.н., проф. Боднарь И.В.
(Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», зав. кафедрой химии)

к.т.н. Чигирь Г.Г.
(НПО «Интеграл»; нач. сектора»)

Оппонирующая организация: Государственное научное учреждение «Институт физики твердого тела и полупроводников»

Защита диссертации состоится 03 июня 2004 года в 14⁰⁰ часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.15.03 при Учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
(220027 Минск, ул. П. Бровки, 6; ауд. 232, тел. 239 89 89).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Автореферат разослан 03 мая 2004 года.

Ученый секретарь Совета
по защите диссертаций
д.ф.-м. н., проф.

И.И. Абрамов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Актуальность представленных в диссертационной работе исследований определяется тем, что они направлены на поиск технологических приёмов, позволяющих создавать оксидные материалы с новыми свойствами (структурными, физико-химическими, электрическими), которые будут определять перспективность разработанных материалов, использующихся при производстве изделий электронной техники.

Интерес исследователей к диоксиду титана объясняется набором уникальных физико-химических свойств этого материала, широким распространением в природе и относительной дешевизной получения, что и объясняет использование его в различных областях техники, в том числе и микроэлектронике. Особое внимание привлекает применение тонкоплёночных покрытий диоксида титана. При этом наиболее перспективным методом их получения является золь-гель метод, который отличается своей простотой, гибкостью, экономичностью, возможностью синтеза многокомпонентных материалов различной структуры (плёнки, покрытия, порошки, волокна, монолиты, гели, ксерогели, стёкла). Важным аспектом в технологии создания тонкоплёночных покрытий является обеспечение высокой адгезионной прочности формируемых покрытий. В связи с этим актуальным является анализ факторов, обуславливающих адгезию покрытий диоксида титана к различным подложкам.

В связи с развитием волоконно-оптических телекоммуникационных систем представляется перспективным использование керамики на основе диоксида титана в качестве матрицы для создания светоизлучающей структуры. Это может обеспечить наличие широкой номенклатуры исходных материалов, получение особо чистых продуктов, возможность контролируемого введения примеси без ее кластеризации, высокую экономичность и простоту технологического процесса.

Материалы на основе оксидов металлов нашли применение в качестве элементов микроэлектронных первичных измерительных преобразователей различных величин, термисторов. Поэтому актуально исследование электрических свойств простых оксидов и сложнооксидных систем. Наибольший интерес представляет твёрдый раствор диоксида титана с оксидами переходных металлов. Для таких твёрдых растворов характерно наличие различных структурных дефектов, которые существенно зависят от состава исходных оксидов, давления и температуры синтеза. При одновременном соединении двух или нескольких оксидов возникает ряд новых структурных типов, которые могут отличаться от структуры простых оксидов и приводят к появлению новых физических и, в частности, электрических свойств.

Связь работы с крупными научными программами, темами

Работа выполнена в Учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» в рамках задания государственной программы ориентированных фундаментальных исследований «Материал» (задание 2.10 «Разработка высокоскоростных методов и средств формирования пленок диоксида титана термолизом алкоксисоединений» № 20021199).

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является установление физико-химических закономерностей получения легированных оксидов титана, исследование их структурных, электрических и оптических свойств и разработка технологии получения материалов, перспективных для создания на их основе компонентов электронной техники.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

- провести анализ современных методов получения и свойств диоксида титана, в том числе легированного различными элементами;
- провести синтез плёнкообразующего раствора на основе алкоксипроизводных титана, экспериментально исследовать процесс его термолиза с целью выбора вида плёнкообразующего раствора и установления оптимальных температурных режимов формирования диоксида титана;
- исследовать зависимость структурных свойств формируемых золь-гель методом плёнок диоксида титана от условий их формирования и режимов термообработки;
- провести анализ факторов, обуславливающих адгезионную прочность получаемых плёночных покрытий диоксида титана на различных подложках и провести расчёт поверхностной энергии покрытий;
- разработать технологические процессы формирования легированных оксидов титана, исследовать их структурные, электрические и оптические свойства.

Объект и предмет исследования

В качестве основного объекта исследования выбран диоксид титана, что обусловлено наличием у него комплекса физико-химических свойств, позволяющих применять его при производстве изделий электронной техники.

Предметом исследования являлись закономерности получения диоксида титана, в том числе легированного различными элементами, структурные, электрические, оптические свойства сформированных структур.

Методология и методы проведённого исследования

При решении поставленных задач использовали известные методы получения центрифугированных золь-гель плёнок диоксида титана, а также методы химического анализа плёнкообразующих растворов.

Исследование процесса термолиза плёнообразующих соединений осуществляли методами дериватографии, ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Изучение морфологии поверхности образцов проводили методом растровой электронной микроскопии. Структурные свойства образцов исследовали методами рентгенофазового анализа, оже-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа.

Расчёт энергии активации процесса термолиза плёнообразующих соединений титана проводили графическим методом на основе термограмм, полученных в результате проведения дериватографических исследований.

В основу расчёта удельной поверхностной энергии покрытий диоксида титана на металлических и полупроводниковых подложках положена химическая модель адгезии, основанная на теории графов и принципе выравнивания электроотрицательностей Сандерсона.

Научная интерпретация результатов получена на основе известных законов физики твердого тела, коллоидной химии, термодинамики.

Научная новизна и значимость полученных результатов:

1. Экспериментально определены температуры эндо- и экзоэффектов процесса термолиза дихлородиэтилата титана и установлено, что в области температур 30 – 240 °С наблюдается один глубокий эндоэффект, образованный двумя перекрывающимися эндоэффектами с максимумами процессов потери массы при 90 и 190 °С соответственно, а в температурном диапазоне 510 – 650 °С – экзоэффект за счет кристаллизации первоначально образующихся аморфных продуктов. Предварительная термообработка исходного вещества при 100 °С в течение 1 ч приводит к снижению различия между отдельными стадиями и сдвигу наблюдаемых эффектов в сторону больших температур.

2. Графическими методами по термогравиметрическим зависимостям рассчитаны и методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены энергии активации процесса термораспада плёнообразующих соединений титана: для соединений на основе бутилового спирта – 40 кДж/моль, а для производных этилового спирта – 30 кДж/моль.

3. Предложено использование частично замещённого алкоголята титана в качестве плёнообразующего раствора для получения плёнок диоксида титана методом термолиза. Показано, что в результате высокотемпературного отжига формируются сплошные однородные плёнки диоксида титана модификации анатаз при температуре отжига до 650 °С и модификации рутил при увеличении температуры; при использовании импульсного отжига в течение 1 – 10 с при 650 °С происходит равномерное распределением компонентов по толщине формируемой плёнки и не наблюдается проникновение атомов кремния из подложки в формируемый слой.

4. Показано, что легирование диоксида титана, полученного золь-гель методом, соединениями железа, меди, олова, молибдена, олова и последующее восста-

новление в водороде позволяет получать оксидные системы, имеющие удельное объемное сопротивление от 2 до 27 Ом·мм.

5. Показана возможность использования химической модели адгезии, а также методики расчета, основанной на теории графов и принципе выравнивания электроотрицательностей Сандерсона, для расчета поверхностной энергии диоксида титана на различных подложках (железо, никель, хром, кремний), что позволяет оценивать адгезионную прочность формируемых покрытий и прогнозировать локализацию наименее прочных химических связей. Рассчитанные величины поверхностной энергии покрытий диоксида титана на металлических и полупроводниковых материалах позволяют расположить исследованные структуры по убывающей прочности сцепления в следующий ряд: $\text{TiO}_2\text{-Si}$; $\text{TiO}_2\text{-Fe}$; $\text{TiO}_2\text{-Cr}$; $\text{TiO}_2\text{-Ni}$.

Практическая значимость полученных результатов:

1. Разработан технологический процесс формирования оксидных систем с величиной удельного объемного электрического сопротивления менее 1 Ом·мм, активированных трёхвалентными ионами эрбия, который позволяет применять их при изготовлении светоизлучающих (на длине волны 1,54 мкм) структур, и использовать при формировании «скрытых» знаков и надписей.

2. Разработан метод формирования герметизирующих покрытий с использованием плёнок диоксида титана, полученных методом импульсного отжига в течение 1 – 10 с пленкообразующих растворов на основе дихлородиэтилата титана. Метод обеспечивает дополнительную герметизацию микроэлектронных компонентов, устраняя ошибки, полученные в процессе соединения кристаллов, и позволяет достичь степени вакуума не ниже 10^{-3} Торр. Разработан технологический процесс герметизации, внедренный при изготовлении полупроводникового датчика давления на РПУП «Завод «Измеритель».

3. Разработан метод контроля герметичности микроэлектронных компонентов, имеющих малый внутренний объём, основанный на определении относительного изменения величины тестовых тензорезисторов, сформированных на внешней стороне герметизируемой структуры в зоне расположения мембраны.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Термолиз частично замещенных алкоголятов Ti(IV) происходит многоступенчато с образованием промежуточной аморфной фазы, сопровождаясь эндоэффектом в диапазоне температур 30 – 290 °С и экзоэффектом в диапазоне 510 – 650 °С, и характеризуется энергией активации 30 кДж/моль для дихлородиэтилата титана и 40 кДж/моль для дихлородибутилата титана.

2. Введение нитратов эрбия в диоксид титана обеспечивает при их последующей термообработке в течение 2 ч при 1100 °С и отжиге в потоке водорода при 1000 °С в течение 20 мин формирование оксидных систем с удельным объемным электрическим сопротивлением менее 1 Ом·мм, в которых эрбий находится в виде оптически активных трехвалентных ионов.

3. Отжиг пленкообразующих соединений дихлородиэтилата титана в течение 1 – 10 с при 650 °С позволяет формировать пленки диоксида титана, характеризующиеся равномерным распределением компонентов по толщине слоя и предотвращающие диффузию атомов кремния из подложки в формируемый слой, что позволяет создавать оксидные покрытия на материалах, характеризующихся низкой температурой плавления.

4. Разработанная технология формирования оксидных систем, основанная на легировании диоксида титана, полученного золь-гель методом, и восстановлении его в водороде при 1000 °С в течение 20 мин позволяет получать материалы, имеющие величину удельного объемного сопротивления в диапазоне от 2 до 27 Ом·мм.

Личный вклад соискателя

Содержание отражает личный вклад соискателя. Он заключается в непосредственном участии в проведении экспериментальных работ, в анализе, интерпретации и обобщении результатов. Часть представленных исследований проведена в сотрудничестве со специалистами РПУП «Завод «Измеритель».

Апробация результатов диссертации

Основные положения диссертационной работы обсуждались и докладывались на международных научно-технических конференциях: «Создание и применение высокоэффективных наукоемких ресурсосберегающих технологий, машин и комплексов» (Могилев, 2001), «Новые технологии изготовления многокристалльных модулей» (Минск – Нарочь, 2002), «Проблемы проектирования и производства РЭС» (Новополоцк, 2002, 2004), «Техника и технология защиты окружающей среды» (Минск, 2002), «Медэлектроника-2003. Средства медицинской электроники и новые медицинские технологии» (Минск, 2003), «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Минск, 2004), международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы развития транспортных систем и строительного комплекса» (Гомель, 2001).

Опубликованность результатов

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в научно-технических журналах, 8 статей в сборниках материалов конференций и 1 тезисы доклада в сборнике тезисов конференции. Объем опубликованных материалов составляет 58 страниц.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из общей характеристики работы, пяти глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка использованных источников и двух приложений. Общий объем диссертационной работы составляет

151 страницу, из которых – 115 страниц машинописного текста, 49 рисунков на 21 странице, 20 таблиц на 7 страницах и библиография из 150 наименований на 10 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В общей характеристике работы определено основное направление, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задача работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, охарактеризована научная новизна, научная и практическая значимость полученных в работе результатов.

В *первой главе* рассмотрены диаграмма состояния титан – кислород, кристаллическое строение основных полиморфных модификаций диоксида титана: анатаза, рутила, брукита. Проанализированы характер и условия полиморфных превращений оксидов титана, природа связи титана с кислородом. Показано, что электрические и оптические свойства диоксида титана сильно зависят от совершенства кристаллической структуры и наличия примесей.

Проведен анализ и сравнение основных способов получения диоксида титана: вакуумных методов (реактивное распыление, катодное распыление, ВЧ-распыление), гидролиз органических или неорганических соединений титана в газовой фазе, термическое разложение соединений титана, электролитическое окисление титана, пиролитическое разложение соединений титана.

Отмечено, что на совершенство кристаллической структуры покрытий, формируемых традиционными методами, оказывают сильное влияние следующие факторы: чистота поверхности и температура подложки во время проведения процесса, состав газовой среды в рабочей зоне, вид исходных компонентов, режим высокотемпературной стадии получения пленки.

В качестве альтернативного метода получения тонкопленочных покрытий и порошка диоксида титана предложено использовать золь-гель метод. Он позволяет реализовать следующие преимущества: высокую точность дозировки примеси в оксидном слое, возможность плавной регулировки поверхностной концентрации примеси в широком диапазоне, малое время формирования слоя и невысокую температуру термообработки, возможность введения в состав пленки на молекулярном уровне примеси практически любого элемента в достаточно высоких концентрациях. Кроме того, не требуется дорогостоящее оборудование, возможно использование в качестве подложек материалов с любой конфигурацией рельефа. Золь-гель метод позволяет осуществлять синтез порошка путем смешивания ионов двух или более металлов в состоянии гелей, вплоть до размеров атомного порядка, т.е. можно управлять составом сложных оксидов при синтезе, обеспечивая гомогенность продукта реакции.

Рассмотрены основные применения пленок и порошков диоксида титана, полученных золь-гель методом, и отмечено, что TiO_2 является перспективным материалом для создания компонентов электронной техники. Установлено, что для

формирования диоксида титана с воспроизводимыми свойствами необходимо тщательное изучение процесса термолиза пленкообразующих соединений титана.

Показано, что одной из основных проблем получения высококачественных тонкопленочных структур является обеспечение высокой адгезии формируемых слоев к материалу подложки. Это вызывает необходимость провести анализ факторов, влияющих на величину адгезии диоксида титана к металлическим и полупроводниковым подложкам.

Во *второй главе* рассмотрены методики синтеза и химического анализа пленкообразующих растворов, методы и режимы термообработки пленок, приведены методики получения экспериментальных образцов и исследования их характеристик.

Предложено в качестве пленкообразующих растворов использовать частично замещенные алкоголяты титана. Методика синтеза растворов основана на взаимодействии тетрахлорида титана со спиртами. Обоснован выбор оборудования, необходимого для формирования экспериментальных образцов на кремниевых подложках, которое позволяет создавать равномерные сплошные покрытия диоксида титана.

Для проведения химического анализа пленкообразующих соединений адаптированы методики, позволяющие определять в растворе содержание отдельных компонентов: титана (весовым методом из твердого остатка), этокси группы (методом обратного титрования), хлорид-ионов (меркуриметрическим методом).

В результате проведенного анализа различных режимов термообработки предложено использовать импульсный, позволяющий формировать пленки диоксида титана за 1 – 10 с, что обеспечивает возможность создания оксидных покрытий на материалах, характеризующихся низкой температурой плавления.

При исследовании свойств формируемых материалов и образцов использовались рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, оже-электронная спектроскопия, дифференциальный термический анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, измерение спектров фотолуминесценции, двухзондовый метод измерения электропроводности.

В *третьей главе* приведены данные, полученные в результате исследования процесса термолиза пленкообразующих соединений Ti(IV). Был проведен комплекс дериватографических и ИК-спектроскопических исследований, позволяющих установить характер и температурный интервал основных термических процессов, происходящих при нагреве пленкообразующих соединений. Изучались производные этилового и бутилового спиртов. Из сравнения температур наблюдаемых термических эффектов $TiCl_2(OC_2H_5)_2$ и $TiCl_2(OC_4H_9)_2$ установлено, что механизм термолиза изучаемых веществ схож, при этом термические эффекты для дихлородиэтилата титана происходят при более низких температурах. Исследовались образцы исходного дихлородиэтилата титана и прошедшего предварительную термообработку в течение часа при 100 °С. На рис. 1 представлены полученные термограммы.

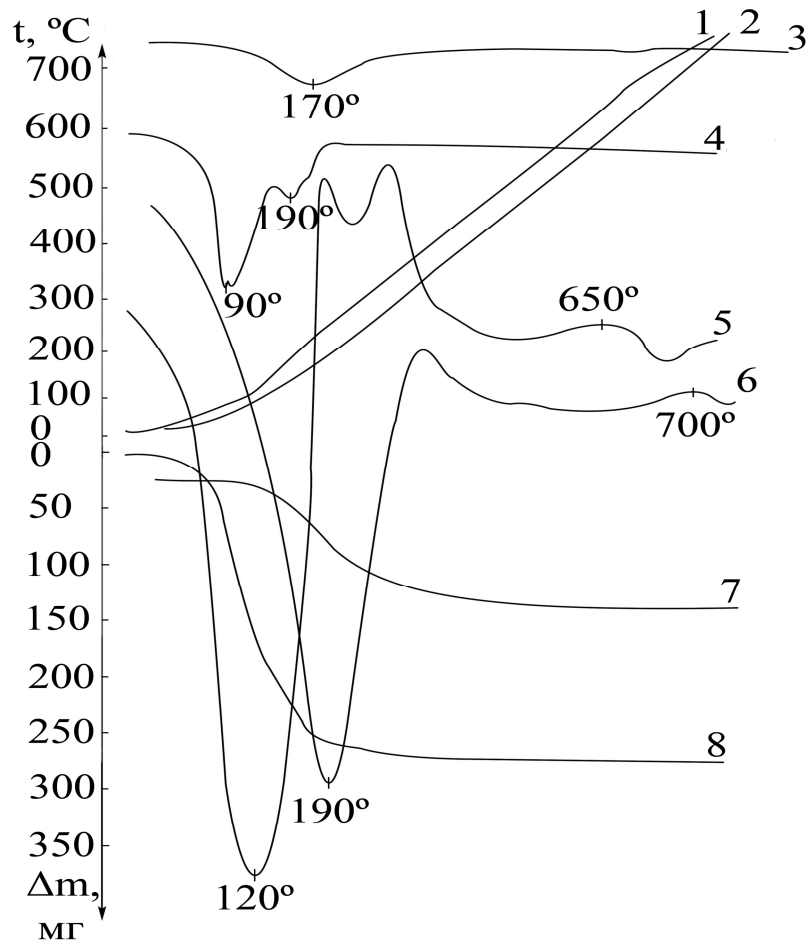


Рис. 1. Термограммы дихлородиэтилата титана:
 исходный образец: (1 – температурная кривая нагрева Т;
 4 – дифференциальная кривая потери веса ДТГ;
 5 – дифференциальная кривая нагрева ДТА; 8 – кривая потери веса ТГ);
 образец, термообработанный при 100 °С (2 – температурная кривая нагрева Т;
 3 – дифференциальная кривая потери веса ДТГ;
 6 – дифференциальная кривая нагрева ДТА; 7 – кривая потери веса ТГ)

При анализе полученных термоаналитических зависимостей установлено, что для образца, прошедшего термическую обработку, максимум эндоэффекта, обусловленного интенсивным удалением органической составляющей, смещается в высокотемпературную область, снижается ступенчатость эффекта. Анализ потери массы образцами показывает, что для исходного образца потеря массы происходит в две стадии. На первой стадии в диапазоне температур 20 – 130 °С образец теряет 37 % (максимальная скорость процесса при 100 °С). В температурном диапазоне 120 – 240 °С потеря массы составляет 52 %. Для образца, прошедшего термообработку, потеря массы происходит в одну ступень и составляет 21,5 % в температурном диапазоне 35 – 290 °С с максимальной скоростью процесса при 170 °С. Однако, процесс потери массы образцами продолжается вплоть до 760 °С (исходный образец потерял 55 %, термообработанный – 22 %). В температурном диапазоне 510 – 650 °С (для ис-

ходного) и 610 – 700 °С (для термообработанного) наблюдаются экзотермические эффекты, объясняющиеся кристаллизацией первоначально образующихся аморфных продуктов.

Графическими методами проведён расчёт энергии активации процесса термораспада плёнообразующих соединений титана: 30 кДж/моль для дихлородиэтилата титана и 40 кДж/моль для дихлородибутилата титана. Величина энергии активации для $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, полученная в результате проведения дифференциальной сканирующей калориметрии, равна 29,7 кДж/моль. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что дихлородибутилат титана обладает большей термической устойчивостью по сравнению с дихлородиэтилатом.

Методом оже-электронной спектроскопии исследованы профили распределения элементного состава по толщине плёнок диоксида титана, формируемых при различных режимах отжига. Установлено, что распределение атомов кремния, титана, кислорода по толщине неравномерное в случае термообработки плёнок при 750 °С в течение 10 – 20 мин, при этом наблюдается проникновение кремния из подложки в формируемый слой. При импульсном отжиге за время 1 – 10 с происходит формирование слоя диоксида титана с равномерным распределением элементов по толщине, проникновение кремния в формируемый на его поверхности слой не происходит.

Изучено влияние температурного режима и времени отжига на структуру формируемых покрытий диоксида титана. Установлено, что при малой толщине плёнки (менее 0,15 мкм) образуются аморфные слои TiO_2 . С увеличением толщины плёнки при температуре отжига до 650 °С формируется диоксид титана модификации анатаз. Увеличение температуры термообработки до 1000 °С приводит к образованию диоксида титана модификации рутил, с увеличением времени отжига образование рутильной модификации происходит при более низких температурах.

Исследованы электрические свойства частично восстановленного диоксида титана (температура восстановления 1000 °С, время 20 мин при максимальной температуре), приготовленного путем спекания при температуре 1100 °С исходного TiO_2 и легирующего компонента. Определены величины удельного объёмного сопротивления оксидов (ρ_v), легированных атомами железа, олова, молибдена, ванадия, меди, и исследован характер их температурных зависимостей. Результаты измерения температурной зависимости диоксида титана, легированного различными элементами, представлены на рис. 2. Данные измерений и расчетов для исследованных образцов представлены в табл. 1. Установлено, что легированный и частично восстановленный диоксид титана приобретает характерную для полупроводников температурную зависимость удельного объёмного сопротивления. Результаты проведенного рентгенофазового анализа сформированных структур свидетельствуют об образовании твердых растворов титана с легирующими элементами. Полученные результаты можно объяснить наличием в структуре сформированных материалов ионов с переменной валентностью. Например, в случае легирования диоксида титана железом, реакция валентного обмена будет протекать по следующей схеме:



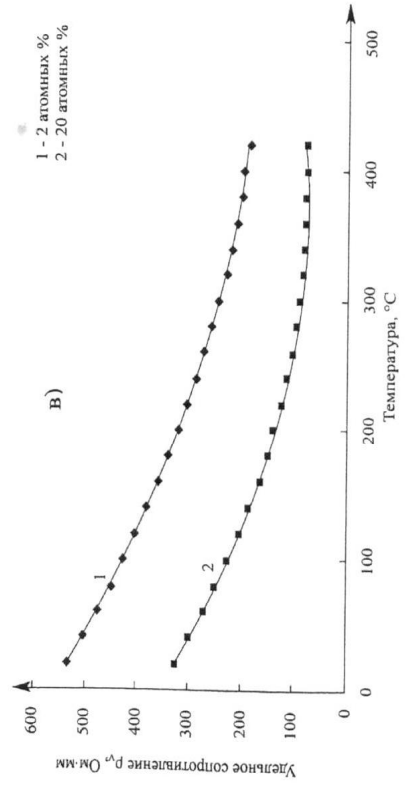
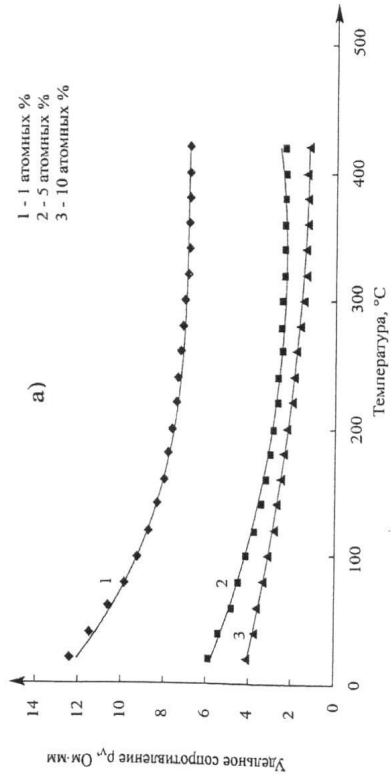
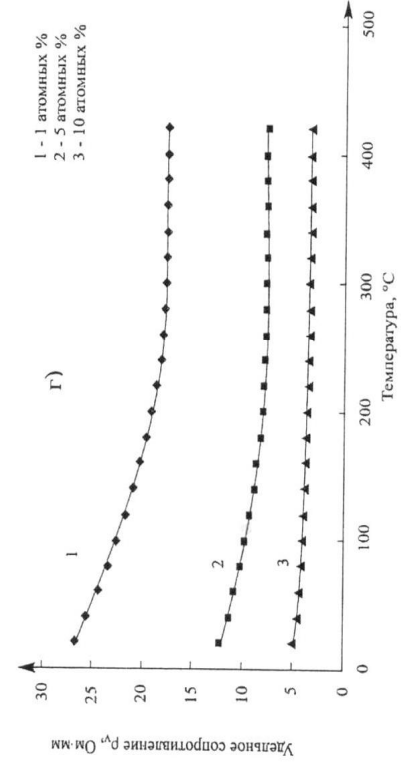
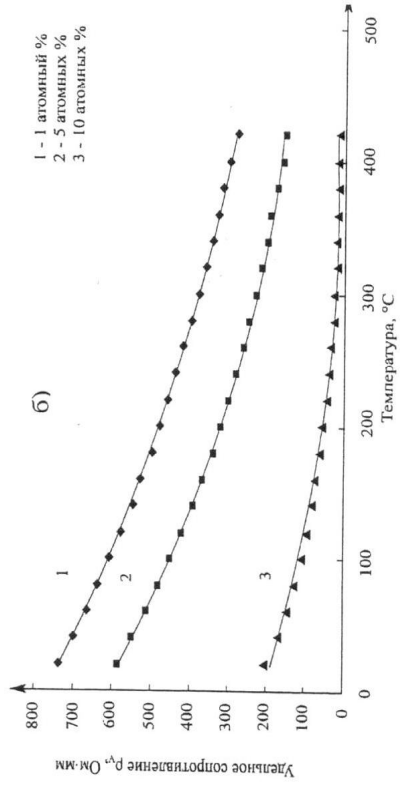


Рис. 2. Температурная зависимость r_L для образцов, легированных: а – медью; б – железом; в – молибденом; г – ванадием

Характеристики исследованных образцов

№ образца	Состав образца	ρ_v , Ом·мм	Температурный коэффициент сопротивления, 10^{-3} Ом / °С
1	TiO ₂	940	-2,84
2	TiO ₂ + 1 ат. % Fe	737	-2,430
3	TiO ₂ + 5 ат. % Fe	596	-6,600
4	TiO ₂ + 10 ат. % Fe	202	-2,884
5	TiO ₂ + 18 ат. % Sn	261	-5,343
6	TiO ₂ + 42 ат. % Sn	249	-5,193
7	TiO ₂ + 2 ат. % Mo	534	-3,900
8	TiO ₂ + 20 ат. % Mo	325	-3,311
9	TiO ₂ + 1 ат. % Cu	12,39	-1,818
10	TiO ₂ + 5 ат. % Cu	5,85	-1,765
11	TiO ₂ + 10 ат. % Cu	4,11	-2,727
12	TiO ₂ + 1 ат. % V	27,00	-1,527
13	TiO ₂ + 5 ат. % V	13,13	-2,204
14	TiO ₂ + 10 ат. % V	4,24	-1,826
15	TiO ₂ + 5 ат. % V невосстановленный	$2,28 \cdot 10^9$	-9,516
16	TiO ₂ + 10 ат. % V невосстановленный	$3,73 \cdot 10^8$	-9,201

Исследованы структурные, оптические и электрические характеристики диоксида титана, легированного эрбием. Образцы были получены спеканием при температуре 1100 °С (с выдерживанием при максимальной температуре в течение 2 ч) смеси исходных порошков диоксида титана, полученного золь-гель методом, и нитрата эрбия. Затем проводили восстановление в токе водорода при 1000 °С в течение 20 мин. Для всех образцов наблюдалась люминесценция в области 1,54 мкм при комнатной температуре, что соответствует внутрицентровым переходам между первым возбуждённым $^4I_{13/2}$ и основным состоянием $^4I_{15/2}$ ионов эрбия. Отмечается рост интенсивности фотолюминесценции и сужение основной полосы с увеличением содержания эрбия в образце от 2 до 4 ат. %. Проведенный рентгенофазовый анализ показывает, что в структуре сформированной керамики присутствуют различные фазы оксидов титана и эрбия. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа подтверждают наличие атомов эрбия в составе полученных образцов. Полученный материал, имеющий удельное сопротивление менее 1 Ом·мм, может быть применён в элементах оптики и при формировании структур «скрытых» знаков, надписей. Отмечается, что синтезированные и изученные легированные оксиды титана могут быть перспективны для изготовления чувствительных слоев газовых сенсоров и термисторов.

В *четвертой главе* рассмотрены вопросы, связанные с оценкой адгезии покрытий диоксида титана на различных материалах. Существующие на данный момент теории, объясняющие природу адгезионных сил, основаны на преобладающей роли какого-нибудь одного процесса, имеющего место при образовании или разрушении адгезионной связи, приложимы к различным случаям адгезии или даже к отдельным сторонам этого явления и не дают всестороннего объяснения изучаемо-

го явления. Применяемые для контроля качества адгезии покрытий к подложкам, в частности диэлектрических пленок к металлическим и полупроводниковым основаниям, методы имеют определенные недостатки, являются разрушающими и требуют специальной подготовки образцов.

Поэтому было предложено провести расчет поверхностной энергии покрытий диоксида титана на различных материалах (железо, хром, никель, кремний). Он основан на предположении, что адгезия оксида к металлу или полупроводнику обеспечивается образованием новых химических связей. Энергия адгезии на границе раздела металл – оксид может быть определена как энергия разрыва межфазного поверхностного слоя на границе раздела двух фаз: металлической (полупроводниковой) и оксидной. Поверхностная энергия является важной характеристикой, так как она определяет прочность сцепления не только тех или иных поверхностно нанесенных материалов, но также смачивание и адгезию материалов в жидкофазных процессах. От величины поверхностной энергии зависит прочность сцепления, зарождение и рост покрытий при его нанесении. Расчет энергии связей, проходящих через 1 м^2 поверхности на границе раздела, основывается на теории графов и концепции электроотрицательности, а именно, принципе выравнивания электроотрицательностей Сандерсона, ввиду того, что состояния атомов в переходной зоне между поверхностями отличаются от таковых в объеме металла (полупроводника) и оксида.

Согласно методике расчета был выбран граф (рис. 3), позволяющий учесть взаимное влияние атомов, для которого была составлена система уравнений вида:

$$x_i = (x_i^0 \cdot x_a \cdot x_b \cdot \dots \cdot x_k)^{1/(n+1)}, \quad (2)$$

$$\lg x_i = \alpha_i = 1/(n+1) \cdot (\alpha_i^0 + \alpha_a + \alpha_b + \dots + \alpha_k), \quad (3)$$

где x_i – искомая электроотрицательность; i – номер атома в молекуле; n – число атомов, непосредственно связанных с i -атомом; x_i^0 – стандартное значение электроотрицательности для i -того атома; α_i^0 , α_a , α_b , α_k – вспомогательные неизвестные; a, b, k – номера атомов, связанных непосредственно с i -атомом.

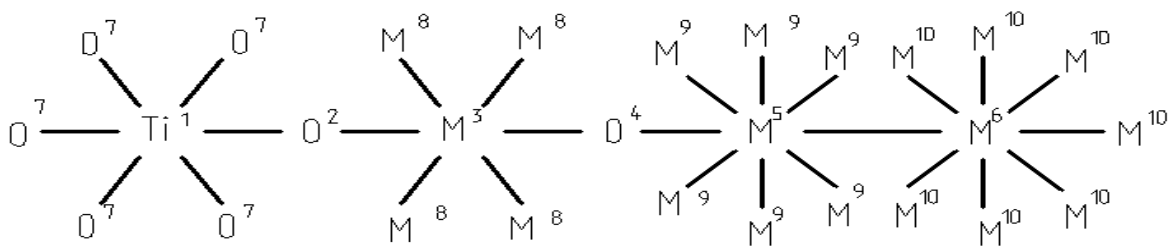


Рис. 3. Граф для описания последовательности соединения атомов

Процедура нахождения электроотрицательности атомов сводилась к составлению и решению системы уравнений вида (3) относительно x_i , как неизвестных. Проверка правильности решения системы уравнений определялась по формуле:

$$\sum_{i=1}^{10} \alpha_i = \sum_{i=1}^{10} \alpha_i^0. \quad (4)$$

Определив величины электроотрицательности атомов, проводили расчет энергии двухатомных связей. Из анализа графа определялись номера атомов, связи между которыми определяют величину адгезии покрытия. Данные результатов проведенных расчетов для различных материалов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Рассчитанные значения энергии связей

Номера взаимодействующих атомов	1 – 2	2 – 3	3 – 4	4 – 5
Энергия связи E_{A-B} (Ti-Fe), кДж/моль	149,9	136,8	124,8	130,7
Энергия связи E_{A-B} (Ti-Cr), кДж/моль	150,2	138,5	125,4	132,5
Энергия связи E_{A-B} (Ti-Ni), кДж/моль	149,7	115,7	105,2	111,3

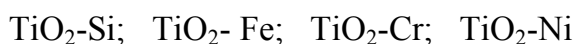
Рассчитанные значения энергии связей позволяют прогнозировать локализацию наименее прочных химических связей, ответственных за поверхностную энергию, смачивание, наплавку, пайку, пропитку, прочность покрытий и другие поверхностные свойства. Величины энергии связей, приходящихся на 1 м² поверхности материала, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Поверхностная энергия оксидных покрытий

Номер атома связи	Минимальные значения энергии связей, Дж/ м ²			
	TiO ₂ Fe	TiO ₂ Cr	TiO ₂ Ni	TiO ₂ Si
3 – 4	3,379	3,349	2,69	–
41 – 42	–	–	–	4,866

Показано, что исследованные покрытия диоксида титана по прочности сцепления с основанием можно расположить по убывающему ряду:



Опытным путем (методом нанесения царапин) подтверждены полученные в результате расчета данные об относительной величине удельной поверхностной энергии покрытий диоксида титана на металлических и полупроводниковых подложках.

В *пятой главе* приведены разработанные технологические маршруты и предложено их применение для создания компонентов электронной техники.

Предложен базовый способ нанесения тонких пленок диоксида титана из пленкообразующих растворов на планарные подложки. Рассмотрены различные виды и обоснован выбор применяемых пленкообразующих соединений. На основании проведенных и описанных в 3 главе дериватографических исследований и проведенного расчета энергии активации процесса термолиза установлено, что предпочтительно использование алкоксисоединений на основе этилового спирта, так как процесс разложения протекает при более низких температурах. Приведены методики получения исходных веществ, перечислены основные операции и технологические режимы для формирования пленок диоксида титана на кремниевой подложке.

Приведен оптимальный состав пленкообразующего раствора и режимы его нанесения методом центрифугирования. При соотношении основного пленкообразующего вещества – 2,3 М раствор $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ – и этилового спирта, равном 5:1, получены равномерные сплошные пленки толщиной 0,05 – 0,06 мкм, имеющие хорошую адгезию с подложкой. Для создания покрытий диоксида титана большей толщины необходимо многократное нанесение пленкообразующего раствора. Приведены маршруты формирования, отличающиеся чередованием операций нанесения и сушки. Предложен вариант, отличающийся меньшей длительностью, позволяющий получить пленки TiO_2 различной модификации, в зависимости от времени и температуры отжига. Разработан маршрут создания диоксида титана на кремниевой подложке с использованием импульсного отжига, позволяющий формировать покрытия, предотвращающие диффузию атомов кремния в формируемый слой, что перспективно при создании буферных слоев для микроэлектронных компонентов.

Разработана технология формирования герметизирующих покрытий, заключающаяся в создании защитного слоя TiO_2 на границе раздела соединяемых поверхностей путем нанесения (пульверизацией или дозатором) пленкообразующего раствора $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и последующего импульсного отжига в течение 1 – 10 с. Основным преимуществом разработанной технологии является возможность устранения дефектов, возникающих при сборочно-монтажных операциях. Для контроля герметичности микроэлектронных структур, имеющих малый внутренний объем, разработан метод, заключающийся в создании на поверхности полупроводникового компонента тензорезисторов в зоне расположения мембраны. По величине изменения сопротивления тензорезисторов (по градуировочной зависимости) судят о степени изменения вакуума внутри рабочей полости герметизируемого компонента.

Предложен маршрут создания керамических материалов на основе диоксида титана, легированного различными материалами: железом, оловом, ванадием, молибденом, медью. Рассмотрены основные технологические операции, приведены различные варианты реализации маршрута изготовления, подобрано технологическое оборудование. Отмечено, что образцы с минимальным разбросом электрических характеристик получают при реализации варианта с однократным отжигом исходных компонентов, так как в этом случае между частицами интенсивнее проходят химические реакции и обеспечивается более плотное спекание. Отмечено, что применение в качестве связующего компонента крахмала или поливинилового спирта (от 2 до 5 мас. %) обеспечивает получение керамики с лучшими характеристиками. Предложено использовать частичное восстановление в водороде легированного диоксида титана для изменения его электрических характеристик. Разработанный технологический маршрут позволяет получать керамические материалы на основе диоксида титана, перспективные для создания чувствительных слоев газовых сенсоров, термисторов. При этом обеспечивается широкий выбор легирующих элементов, однородность и воспроизводимость свойств материала, простота технологического процесса изготовления.

Для получения материала, легированного эрбием, предложен метод высокотемпературного отжига смеси порошков диоксида титана, полученного золь-гель методом, и нитрата эрбия. Приведен технологический процесс изготовления образцов, включающий операцию частичного восстановления в водороде, позволяющий получать материал с удельным объемным сопротивлением менее 1 Ом·мм. Разработанная технология позволяет создавать светоизлучающие на длине 1,54 мкм при комнатной температуре структуры. Можно рекомендовать их использование при формировании «скрытых» знаков, кодовых надписей в процессе изготовления компонентов электронной техники.

В *приложениях* представлены акты о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс Учреждения образования «Полоцкий государственный университет» и в производство на РПУП «Завод «Измеритель».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами термического анализа (дериватографии, дифференциальной сканирующей калориметрии), ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа изучен процесс термолитиза $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{TiCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ в широком температурном диапазоне. Показано, что реакция термораспада пленкообразующих соединений протекает многоступенчато с образованием промежуточной аморфной фазы, близкой по своему химическому составу к TiO_2 . При термолитизе $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ в области температур 30 – 230 °С наблюдается глубокий эндоэффект, образованный двумя перекрывающимися эндоэффектами с максимумами процессов потери массы при 90 и 190 °С соответственно. В температурном диапазоне 510 – 650 °С наблюдается экзоэффект, который объясняется кристаллизацией первоначально образующихся аморфных продуктов термолитиза. Определены величины энергии активации реакции термораспада для пленкообразующих соединений $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{TiCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, равные 30 и 40 кДж/моль соответственно, что позволяет сделать вывод о большей термической устойчивости дихлордибутилата титана [3, 8, 9, 10].

2. Предложено использование частично замещенных алкоголятов титана для формирования пленок TiO_2 термообработкой пленкообразующих растворов, что обеспечивает хорошую воспроизводимость свойств материала. Адаптированы методы химического анализа растворов, что позволило установить оптимальный состав пленкообразующего раствора (2,3 М раствор дихлородиэтилата титана при соотношении $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 = 5 : 1$). Показано, что в результате отжига нанесенных методом центрифугирования слоев дихлородиэтилата титана формируются сплошные однородные пленки диоксида титана различной кристаллической модификации. Показано, что при малой толщине отжигаемой пленки (менее 0,15 мкм) образуются аморфные слои TiO_2 . При температурах отжига до 650 °С формируется диоксид титана модификации анатаз. С увеличением температуры термообработки до 1000 °С образуется диоксид титана модификации рутил, при-

чем с увеличением времени отжига образование рутильной модификации происходит при более низких температурах. Установлено, что распределение атомов кремния, титана, кислорода по толщине пленок неравномерное в случае термообработки формируемых пленок при 750 °С в течение 10 – 20 мин, при этом наблюдается проникновение атомов кремния из подложки в формируемую пленку. При импульсном отжиге при 650 °С за время 1 – 10 с происходит формирование слоя диоксида титана с равномерным распределением элементов по толщине [1, 2, 6, 7, 11, 12, 13].

3. Установлено, что восстановление в токе водорода диоксида титана, легированного атомами железа, ванадия, молибдена, меди, олова в количестве 1 – 20 ат. % приводит к созданию материала, имеющего удельное объемное сопротивление 25 – 950 Ом·мм и температурную зависимость удельного объемного сопротивления, характерную для полупроводников [14].

4. Показана возможность использования химической модели адгезии, а также методики расчета, основанной на теории графов и принципе выравнивания электроотрицательностей Сандерсона, для расчета поверхностной энергии диоксида титана на различных подложках (железо, никель, хром, кремний), что позволяет оценивать адгезионную прочность формируемых покрытий и прогнозировать локализацию наименее прочных химических связей. Экспериментальные данные, полученные методом нанесения царапин, подтвердили результаты расчета и позволили расположить исследованные структуры по убывающей прочности сцепления в следующий ряд: $\text{TiO}_2\text{-Si}$; $\text{TiO}_2\text{-Fe}$; $\text{TiO}_2\text{-Cr}$; $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ [3, 4].

5. Разработана технология формирования светоизлучающих структур на основе диоксида титана, заключающаяся в высокотемпературном отжиге смеси порошков TiO_2 и кристаллов азотнокислого эрбия. Получены излучающие на длине 1,54 мкм структуры, измерены их оптические и электрические характеристики [5, 15].

6. Предложен способ формирования герметизирующих покрытий TiO_2 для микроэлектронных компонентов, позволяющий снизить уровень дефектов, возникающих при проведении сборочных операций, и обеспечить дополнительную защиту компонентов между технологическими операциями. Разработан технологический процесс герметизации, который позволяет сформировать на границе раздела соединяемых конструктивных элементов слой диоксида титана методом дополнительного осаждения раствора дихлородиэтилата титана и последующего импульсного отжига в течение 1 – 10 с при температуре 650 °С. Предложен метод контроля герметичности формируемых компонентов, внедренный на РПУП «Завод «Измеритель» при изготовлении полупроводникового датчика давления [12].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи в научно-технических журналах:

1. Формирование покрытий диоксида титана секундным термическим отжигом / Т.В. Молодечкина, Д.П. Белятко, Т.В. Борботько, Г.И. Власова // Известия Белорусской инженерной академии. – 2002. – № 1(11)/3. – С. 111 – 112.
2. Молодечкина Т.В., Глыбин В.П., Лыньков Л.М. Исследование процесса термолиза пленкообразующих дихлородиэтилата и дихлородибутилата Ti (IV) // Доклады БГУИР. – 2003. – Т. 1, № 2. – С. 81 – 89.
3. Молодечкина Т.В., Глыбин В.П., Лыньков Л.М. Определение адгезионных свойств диоксида титана к различным подложкам // Доклады БГУИР. – 2003. – Т. 1, № 4. – С. 150 – 152.
4. Молодечкина Т.В., Жоров Д.Т. Адгезия тонких оксидных пленок // Вестник ПГУ. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2004. – № 4. – С. 58 – 61.
5. Молодечкина Т.В. Оптические свойства легированного эрбием диоксида титана // Вестник ПГУ. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2004. – № 4. – С. 36 – 39.
6. Легированные оксиды титана и циркония в технологии защитных покрытий / Л.М. Лыньков, Т.В. Молодечкина, В.А. Богуш, Т.В. Борботько // Доклады БГУИР. – 2004. – № 3 (7). – С. 73 – 84.

Материалы конференций:

7. Применение секундного термического отжига для формирования защитных покрытий диоксида титана / Л.М. Лыньков, В.А. Богуш, Д.П. Белятко, Т.В. Борботько, Т.В. Молодечкина // Актуальные проблемы развития транспортных систем и строительных комплексов: Труды междунар. науч.-практ. конф. – Гомель, 2001. – С. 79 – 81.
8. Молодечкина Т.В. Формирование сверхтонких беспористых оксидных пленок из металлоорганических композиций // Создание и применение высокоэффективных наукоемких ресурсосберегающих технологий, машин и комплексов: Материалы междунар. науч.-техн. конф. – Могилев, 2001. – С. 115 – 116.
9. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Молодечкина Т.В. Термообработка алкоксидов на различных подложках // Проблемы проектирования и производства РЭС: Материалы II междунар. науч.-техн. конф. – Новополоцк, 2002. – С. 211 – 213.
10. Лыньков Л.М., Молодечкина Т.В., Глыбин В.П. Исследование процессов термолиза алкоксидных производных Ti(IV) // Проблемы проектирования и производства РЭС: Материалы II междунар. науч.-техн. конф. – Новополоцк, 2002. – С. 213 – 214.
11. Лыньков Л.М., Молодечкина Т.В., Борботько Т.В. Использование импульсной термообработки алкоксисоединений Zr(IV) и Ti (IV) для формирования защитных покрытий на поверхности утилизируемых твердотельных материалов // Техника и технология защиты окружающей среды: Материалы междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2002. – С. 111 – 113.

12. Молодечкина Т.В., Мильто П.В. Герметизация интегральных датчиков давления с использованием секундного термического отжига // Медэлектроника-2003. Средства медицинской электроники и новые медицинские технологии: Материалы междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2003. – С.136 – 139.

13. Буферные слои диоксида титана на кремниевых подложках / Л.М. Лыньков, В.П. Глыбин, Т.В. Молодечкина и др. // Новые технологии изготовления многокристальных модулей: Материалы докл. междунар. науч.-технич. конф. – Минск, 2002. – С. 102 – 103.

14. Молодечкина Т.В. Изучение электропроводности легированных оксидов титана // Проблемы проектирования и производства РЭС: Материалы II междунар. науч.-техн. конф. – Новополоцк, 2004. – С. 213 – 214.

Тезисы докладов:

15. Молодечкина Т.В., Мудрый А.В., Лыньков Л.М. Получение и исследование свойств композиционных материалов на основе оксида титана и эрбийсодержащих соединений // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: Тез. докл. VI междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2004. – С. 313 – 315.

РЭЗЮМЭ

Маладзечкіна Таццяна Віктараўна

**Фарміраванне легіраваных аксідаў тытану тэрмолізам алкаксізлучэнняў
для кампанентаў электроннай тэхнікі**

Ключавыя словы: золь-гель метада, пленкаўтвараючы раствор, тонкія пленкі, алкаксіпраізваднае, імпульсны воджыг, тэрмічнае акісленне, тэрмоліз, паверхнасная энергія пакрыцця, легіраваныя вокіслы тытану.

Аб'ект даследавання: дыаксід тытану. Прадметам даследавання з'яўляліся заканамернасці атрымання дыаксіда тытану, у тым ліку легіраванага рознымі элементамі, структурныя, электрычныя, аптычныя ўласцівасці сфарміраваных структур.

Мэта даследавання: устанаўленне фізіка-хімічных заканамернасцяў атрымання легіраваных вокіслаў тытану, даследаванне іх структурных і аптычных якасцяў і распрацоўка тэхналогіі атрымання матэрыялаў, перспектыўных для стварэння на іх аснове кампанентаў электроннай тэхнікі.

Прапанавана выкарыстанне часткова замешчаных алкагалятаў тытану для фарміравання пленак TiO_2 тэрмаапрацоўкай пленкаўтвараючых раствораў. Устаноўлена, што пры імпульсным воджыгу за час 1 – 10 с адбываецца фарміраванне слоя дыаксіда тытану з раўнамерным размеркаваннем элементаў па таўшчыне, які можа быць выкарыстан у якасці буфернага пакрыцця пры фарміраванні мікраэлектронных кампанентаў.

Вывучаны працэс тэрмолізу $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ і $\text{TiCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ у шырокім дыяпазоне. Зроблен вывад аб большай тэрмічнай устойлівасці дыхлорадыэцілата тытану.

Паказана магчымасць выкарыстання хімічнай мадэлі адгезіі для разліку паверхнаснай энергіі дыаксіда тытану на розных падложках. Гэта дазваляе размясціць даследаваныя структуры па ўбываючай моцнасці счাপлення ў наступны рад: $\text{TiO}_2\text{-Si}$; $\text{TiO}_2\text{-Fe}$; $\text{TiO}_2\text{-Cr}$; $\text{TiO}_2\text{-Ni}$.

Устаноўлена, што аднаўленне ў токе вадарода легіраванага маталамі дыаксіда тытану (у колькасці 1 – 10 ат. %) прыводзіць да стварэння матэрыялу, які мае велічыню і характар тэмпературнай залежнасці ўдзельнага аб'ёмнага супраціўлення, характэрную для паўправаднікоў.

Распрацавана тэхналогія фарміравання светавыпраменьваючых структур на аснове дыаксіда тытану. Атрыманы выпраменьваючыя на дліне 1,54 мкм структуры, змераны іх аптычныя і электрычныя характарыстыкі.

Прапанаваны спосаб фарміравання герметызуючых пакрыццяў TiO_2 для мікраэлектронных кампанентаў. Распрацаваны тэхналагічны працэс герметызацыі. Прапанаваны метады кантроля герметычнасці фарміруемых кампанентаў.

РЕЗЮМЕ

Молодечкина Татьяна Викторовна

Формирование легированных оксидов титана термолизом алкоксисоединений для компонентов электронной техники

Ключевые слова: золь-гель метод, пленкообразующий раствор, тонкие пленки, алкоксипроизводное, импульсный отжиг, термическое окисление, термолиз, поверхностная энергия покрытия, легированные оксиды титана.

Объект исследования: диоксид титана. Предметом исследования являлись закономерности получения диоксида титана, в том числе легированного различными элементами, структурные, электрические, оптические свойства сформированных структур.

Цель исследования: установление физико-химических закономерностей получения легированных оксидов титана, исследование их структурных, электрических и оптических свойств и разработка технологии получения материалов, перспективных для создания на их основе компонентов электронной техники.

Предложено использование частично замещенных алкоколятов титана для формирования пленок TiO_2 термообработкой пленкообразующих растворов. Установлено, что при импульсном отжиге за время 1 – 10 с происходит формирование слоя диоксида титана с равномерным распределением элементов по толщине, который может быть применен в качестве буферного покрытия при формировании микроэлектронных компонентов.

Изучен процесс термолиза $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{TiCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ в широком температурном диапазоне. Сделан вывод о большей термической устойчивости дихлордибутилата титана.

Показана возможность использования химической модели адгезии для расчета поверхностной энергии диоксида титана на различных подложках. Это позволяет расположить исследованные структуры по убывающей прочности сцепления в следующий ряд: $\text{TiO}_2\text{-Si}$; $\text{TiO}_2\text{-Fe}$; $\text{TiO}_2\text{-Cr}$; $\text{TiO}_2\text{-Ni}$.

Установлено, что восстановление в токе водорода легированного металлами диоксида титана (в количестве 1 – 10 ат. %) приводит к созданию материала, имеющего величину и характер температурной зависимости удельного объемного электрического сопротивления, характерную для полупроводников.

Разработана технология формирования светоизлучающих структур на основе диоксида титана. Получены излучающие на длине 1,54 мкм структуры, измерены их оптические и электрические характеристики.

Предложен способ формирования герметизирующих покрытий TiO_2 для микроэлектронных компонентов. Разработан технологический процесс герметизации. Предложен метод контроля герметичности формируемых компонентов.

SUMMARY

Molodechkina Tatiana Victorovna

Formation of alloyed titanium oxides by thermolysis of alkoxy compounds for components of electronic engineering

Keywords: sol-gel method, film-forming solution, thin films, alkoxy derivatives, pulsed annealing, thermal oxidation, thermolysis, coating surface energy, alloyed titanium oxides.

Object of research: titanium dioxide. Regularities of titanium dioxide obtaining, including alloyed by various elements; structural, electric, optical properties of generated structures were studied.

Research objective: determination of physical and chemical regularities of alloyed titanium oxides formation, analysis of their structural, electric and optical properties and development of technology for obtaining materials perspective for creation of components of electronic engineering on their basis.

Use of partly substituted titanium alcoholates for formation of TiO₂ films by thermal treatment of film-forming solutions is offered. It is determined that at pulsed annealing during 1-10 sec there forms a layer of titanium dioxide with equal distribution of elements according to thickness, which can be applied as a buffer coating at formation of microelectronic components.

Thermolysis process TiCl₂(OC₂H₅)₂ and TiCl₂(OC₄H₉)₂ in a wide temperature range is investigated. This allows to draw a conclusion about greater thermal stability of titanium dichlorodibutylate.

The possibility of using the chemical model of adhesion for the calculation of titanium dioxide surface energy on various substrates is shown. This allows to set the investigated structures in the following row according to decreasing adhesive strength: TiO₂-Si; TiO₂-Fe; TiO₂-Cr; TiO₂-Ni.

It is determined, that restoration of metal-alloyed titanium dioxide in the flow of hydrogen (in quantity of 1-10 atomic percent) leads to the creation of the material which has the amount of specific volume of electric resistance about 25-950 Ohm · mm and temperature dependence of specific volume of electric resistance, characteristic of semiconductors.

The technology of light emitting structure formation on the basis of titanium dioxide, which involves high-temperature annealing of mixes of powders TiO₂ and crystals of nitrate erbium is developed. The structures that emit light at the length of 1,54 microns are obtained. Their optical and electrical characteristics are measured

The way of forming pressure-sealing coatings TiO₂ for the microelectronic components is offered. The technological process of pressure-sealing is developed. The method of monitoring of hermeticity in the components formed is offered.

**ФОРМИРОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ
ОКСИДОВ ТИТАНА ТЕРМОЛИЗОМ АЛКОКСИСОЕДИНЕНИЙ
ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

Специальность 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 26.04.04. Формат 60×84×¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,39. Уч.-изд л. 1,42. Тираж 90 экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
Лицензия ЛП № 156 от 30.12.2002.
Лицензия ЛВ № 509 от 03.08.2001.
220013, Минск. П. Бровка, 6.