

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 621.382.02

В. П. ГЛЫБИН, Л. М. ЛЫНЬКОВ, Т. В. МОЛОДЕЧКИНА, Т. В. БОРБОТЬКО

БУФЕРНЫЕ СЛОИ ДИОКСИДА ТИТАНА НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

(Представлено академиком В. А. Лабуновым)

Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

Поступило 08.01.2004

В настоящее время большой интерес проявляют тонкие пленки диоксида титана. Они нашли широкое применение в полупроводниковой электронике, в том числе и микроэлектронике. Можно перечислить наиболее важные применения пленок диоксида титана: защитные, просветляющие, антикоррозионные покрытия, чувствительные слои газовых сенсоров.

Расширение областей применения в значительной степени связано с успехами в технологии получения пленок. Применяемые методы получения пленок далеки от совершенства и не лишены целого ряда недостатков, что вызывает потребность поиска новых технологических приемов их формирования. Анализ литературы по методам получения тонкопленочных покрытий показывает, что одним из перспективных направлений в технологии нанесения покрытий является золь-гель метод, позволяющий получать пленки с заданной толщиной и воспроизводимыми свойствами, значительно снизить энерго- и ресурсозатраты на их получение [1, 2].

В данной работе представлены результаты исследования барьерных свойств тонких пленок диоксида титана, сформированных при термообработке пленкообразующих растворов, полученных на основе тетраоксида титана (концентрация 2,3 М). В качестве подложек были выбраны материалы, имеющие гидроксильный покров поверхности, способствующий формированию адгезионных связей формируемой пленки с поверхностью. Пленкообразующие растворы наносились на пластины монокристаллического кремния КДБ-1 с коэффициентом термического расширения $5 \cdot 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$. Подготовка поверхности пластин включала последовательно выполненные операции промывки, химической очистки, химического травления, отмычки и сушки. Пленкообразующий раствор (дихлородиэтилат титана) наносили на подложку методом центрифугирования на серийно выпускаемой установке ПНФ-6Ц (скорость вращения центрифуги составляла 2500 об/мин, время 30 с). Пленка после нанесения предварительно подсушивалась в муфельной печи при температуре 100 °С в течение 10 мин для удаления органической составляющей. При этом на поверхности образовывалась прочная сплошная пленка, которая кристаллизовалась в процессе дальнейшей термообработки до диоксида состава TiO_2 . В зависимости от концентраций компонентов в этанольном растворе и технологических режимов синтеза на подложках создавали слои различной толщины. При этом толщина одного слоя не превышала 0,05—0,06 мкм. Многослойные покрытия получали путем последовательного нанесения дополнительных слоев дихлородиэтилата титана после удаления растворителя и подсушивания предыдущего слоя.

Была проведена серия экспериментов по термическому отжигу нанесенных слоев. Отжиг образцов осуществляли в двух различных режимах на воздухе при температуре от 650 до 800 °С на установке типа «Изоприн». В установке использовали трубчатые галогенонаполненные лампы накаливания типа КГ-220-1000-5. В первом режиме образец помещали в зону отжига 2 раза по 5 с и извлекали его на воздух в течение 1 с. В другом режиме образец помещали в зону отжига на 20 мин и извлекали в течение 1 с [3].

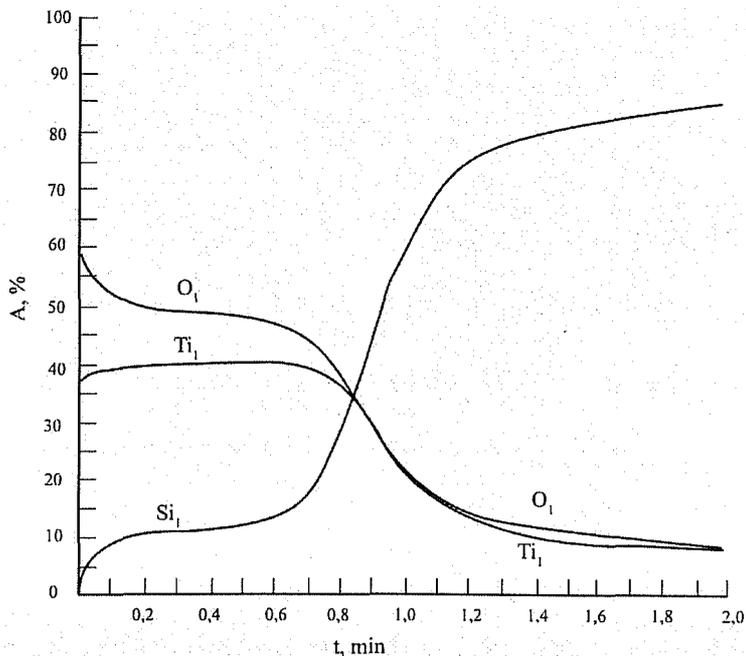


Рис. 1. Оже-профили распределения элементов сформированных диэлектрических пленок по толщине при длительном отжиге

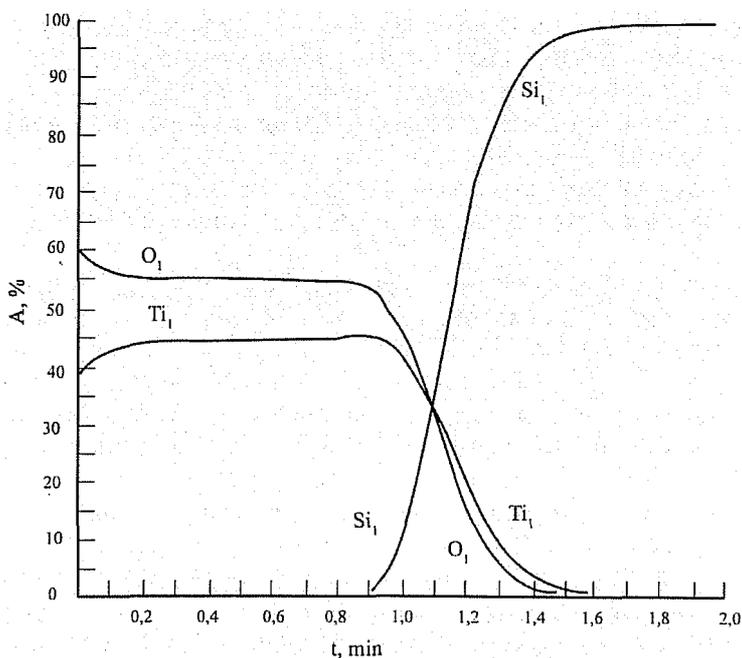


Рис. 2. Оже-профили распределения элементов сформированных диэлектрических пленок по толщине при импульсном отжиге

определяют модификацию формирующихся пленок. При длительном отжиге (время отжига 20 мин, температура более 650 °С) формируются пленки диоксида титана модификации рутил. В условиях импульсного («шокового») отжига за время 10 с при температуре 650 °С происходит формирование пленок диоксида титана анатазной модификации [5].

Барьерные свойства полученных покрытий оценивали по распределению атомов титана, кислорода и кремния по толщине пленок. По данным Оже-спектроскопии, чем меньше количество кремния, проникшего в пленку, тем лучше барьерные свойства получаемых слоев TiO_2 . На рис. 1 и 2 представлены Оже-профили распределения элементов сформированных диэлектрических пленок по толщине для различных режимов отжига. Из рисунков видно, что при длительном отжиге пленок в течение 20 мин кремний проникает в формируемую

Структура синтезированного материала изучалась методами рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН-3.0, используя $\text{Cu}_{k-\alpha}$ излучение (длина волны $\lambda = 1,5417737 \text{ \AA}$) для общего фазового анализа и оценки среднего размера кристаллических частиц. Идентификация полученных слоев проводилась путем анализа дифрактограмм по ASTM картотеке. Оже-спектры и профили снимались на спектрометре марки РН1-545. При Оже-анализе возбуждение атомов проводили первичным остросфокусированным электронным пучком с энергией электронов 0,1—10000 эВ, диаметр пучка 0,1—10 мкм.

Оже-спектры снимали путем дифференцирования распределения вторичных электронов по энергиям в диапазоне 20—2500 эВ. Измерение интенсивности Оже-пиков осуществляли с помощью многоканального анализатора в энергетических «окнах». Распределение элементов по глубине получали путем ионного распыления слоев исследуемого объекта с периодической регистрацией Оже-спектров. Для распыления применяли ионы с энергией 3,5 кэВ [4].

Установлено, что в результате термической обработки пленкообразующего раствора (дихлородиэтилат титана) в интервале температур 650—800 °С на поверхности кремниевой подложки формируются пленки, имеющие равномерную плотную структуру без видимых дефектов, что подтверждено данными по изучению морфологии поверхности полученных пленок.

Анализ дифрактограмм, характеризующих фазовый состав исследуемых пленок, показал, что температурный режим и время отжига

пленку. При импульсном отжиге в течение 10 с проникновение кремния в формируемый оксидный слой не наблюдается.

В результате исследований установлены временные и температурные режимы термообработки пленок, позволяющие получать определенную модификацию диоксида титана. Показано, что пленки TiO_2 , полученные высокотемпературным импульсным отжигом в течение 10 с, являются хорошим буферным покрытием, предотвращающим проникновение атомов кремния из подложки в вышележащие слои.

Литература

1. Кузнецова Г. Н. Тонкопленочные диэлектрические покрытия и некоторые методы их исследования: Текст лекций / ЛТИ им. Ленсовета. Л., 1986.
2. Суйковская Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л., 1972.
3. Голерик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронооптический анализ. М., 1970.
4. Лыньков Л. М., Петров Н. П., Белятко Д. П. // Докл. НАН Беларуси. 2000. Т. 44, № 4. С. 112—115.
5. Молодечкина Т. В., Белятко Д. П. и др. // Изв. Белорусской инженерной академии. 2001. № 1(11)/3. С. 67—69.

GLYBIN V. P., LYNKOV L. M., MOLODECHKINA T. V., BOBROTKO T. V.

BUFFER LAYERS OF TITANIUM DIOXIDE ON SILICON SUBSTRATES

Summary

In this paper, results of study of barrier properties of thin films of titanium dioxide formed at heat treatment film-forming solutions and synthesized on the basis of titanium tetrachloride are presented.

The analysis of the structure and element composition of the synthesized materials was carried out by means of X-ray diffraction and spectrometry. Time and temperature modes of heat treatment of the films were set allowing to obtain certain modification of titanium dioxide. It is shown that TiO_2 films obtained by high-temperature pulsed annealing during 10 s are good buffer coat preventing infiltration of silicon atoms from substrate in overlying layers.