

УДК 539.216:546.824-31

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

М.О. МОЛОДЕЧКИН, В.А. БОГУШ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 28 октября 2015

Приведены результаты исследования тонкопленочных покрытий диоксида титана, сформированных различными методами: длительным окислением металлических пленок титана на воздухе, анодированием, импульсным термическим окислением, золь-гель методом. Установлены оптимальные режимы формирования, проведено сравнение барьерных свойств, исследованы газочувствительные характеристики легированных пленок диоксида титана.

Ключевые слова: тонкие пленки, диоксид титана, анодирование, термообработка, газочувствительные свойства.

Введение

Тонкопленочные материалы уже давно и успешно используются в производстве компонентов электронной техники, при этом требуются пленки с диэлектрическими, полупроводниковыми, металлическими свойствами толщиной от десятков ангстрем до нескольких микрометров. По функциональному назначению различают защитные, перераспределяющие, отражающие, упрочняющие, износостойкие покрытия. К тонкопленочным покрытиям предъявляются требования, среди которых можно выделить технологические (термостойкость, сплошность, однородность по толщине и составу, адгезия) и эксплуатационные, необходимые для обеспечения функциональных специфических свойств создаваемого компонента [1, 2].

Основой для синтеза многих пленочных материалов являются оксиды, в том числе легированные, поскольку обладают необходимым набором особых функциональных свойств: электрических, оптических, механических и др. Пленки диоксида титана, благодаря набору своих электрофизических свойств, используются в различных областях техники для создания буферных, защитных покрытий, при изготовлении газовых сенсоров, просветляющих покрытий в оптике [3–7]. Свойства тонких пленок в значительной мере определяются условиями формирования вещества на поверхности подложки (температура, давление, состав атмосферы), материалом и состоянием поверхности. Поэтому выбор способа в значительной степени определяет качество и набор свойств формируемого покрытия.

К настоящему времени разработано большое количество технологических приемов получения тонких пленок: термовакуумные, электрохимические, термохимические, плазмохимические, газохимические и др. Одним из перспективных, получивших распространение в последние годы, является золь-гель метод [8–10]. Он позволяет сделать большой выбор материала пленки и легирующих элементов, широко варьировать параметры техпроцесса и при этом является относительно простым в реализации. К достаточно распространенным способам получения тонких пленок можно отнести и процесс электролитического анодирования металлической пленки металла, которая может быть нанесена как на проводящую, так и на изолированную подложку. Характерной особенностью

этого процесса является возможность контроля электрических параметров (тока или напряжения), свойств электролита, длительности процесса анодирования. Все это дает возможность получать однородные по структуре и физическим свойствам пленки. Метод магнетронного напыления, в отличие от других способов нанесения тонкопленочных покрытий, позволяет достаточно тонко регулировать толщину металлического слоя, следовательно, его сопротивление, что очень важно при создании структур с определенной проводимостью. Адгезия металлических слоев с подложкой у пленок, полученных магнетронным способом, существенно выше, чем у таких же пленок, полученных термовакuumным напылением, при сравнимых скоростях напыления. Это связано с более высокой энергией конденсирующихся частиц при магнетронном распылении и дополнительной активацией поверхности действием плазмы [11].

Целью проведенной работы являлось исследование пленок диоксида титана: необходимо было экспериментально определить методы и режимы формирования, которые позволили бы получать пленки с хорошей адгезией к подложке, равномерные по толщине, обладающие заданными электрофизическими свойствами, пригодные для создания на их основе компонентов электронной техники.

Методика эксперимента

В работе были изучены пленки диоксида титана, полученные способами: длительным окислением металлических пленок титана на воздухе, анодированием, импульсным термическим окислением. Также проводили исследования пленок, полученных золь-гель методом, в том числе легированных.

Формирование металлических пленок титана проводили на кремниевых подложках. В работе использовались пластины монокристаллического кремния КЭФ 4,5 (ориентации 001) с коэффициентом термического расширения $5 \cdot 10^{-7}$ 1/град, поверхность которых была обработана до 14 класса чистоты. Перед нанесением покрытий пластины были подвергнуты подготовке, которая заключалась в получении бездефектной химически чистой поверхности. Последовательно выполнялись операции обезжиривания, химической очистки, химического травления, отмывки и сушки.

Пленки титана формировали методом магнетронного напыления на установке «Оратория-5» при следующих режимах: напряжение на подложке 170 В, напряжение на мишени 400 В, ток мишени 10 А, температура подложки от 250 до 300 °С, время предварительного подогрева подложек 1 мин, время напыления от 1 до 15 мин, давление остаточных газов в камере 30 Па. Распыление велось с титановой мишени с чистотой материала 99,98 %.

Анодирование титановой пленки проводили в 0,5 % водном растворе лимонной кислоты. Для задания электрических режимов анодирования использовался потенциостат П-5827М, который обеспечивал поддержание заданных значений потенциала и тока поляризации рабочего электрода. Характеристики процесса анодирования: режим – потенциодинамический, скорость развертки потенциала 0,4 В/с, ячейка фторопластовая, анод расположен горизонтально, в качестве катода использовали алюминиевую фольгу. Значение напряжения формовки U_f , принимаемое от 35 до 80 В, определяло толщину анодной пленки диоксида титана. Коэффициент роста при анодировании составлял 10 Å/В.

После проведения процесса анодирования отмывали образцы от следов электролита. Далее проводили отжиг на воздухе полученных пленок диоксида титана, с целью удаления остатков воды и продуктов реакции, а также для стабилизации структуры пленок. Для проведения высокотемпературного отжига использовали установку типа «Изоприн», температуру меняли в диапазоне от 550 до 800 °С, время выдержки при максимальной температуре составляло 1 мин. Образцы постепенно охлаждали до комнатной температуры. Таким образом были получены сплошные пленки диоксида титана на кремниевых подложках, толщина которых составляла от 35 до 80 нм.

Длительное окисление металлических пленок титана на воздухе проводили в муфельной печи при температуре от 550 до 900 °С. Длительность отжига составляла от 1 до 15 мин. Далее следовало постепенное охлаждение образцов до комнатной температуры.

Импульсный отжиг пленок титана на воздухе проводили при температурах от 550 до 900 °С. Время отжига меняли от 3 с до 10 мин (суммарное время отжига, с кратковременным циклическим внесением образца в зону отжига не более чем на 10 с). Схема отжига следующая: предварительный нагрев подложки в течение 3 с, выдержка в зоне отжига от 3 до 10 с, извлечение из зоны отжига в течение 3 с и естественное охлаждение до комнатной температуры.

Для исследования характеристик легированных и восстановленных в водороде пленок диоксида титана были изготовлены образцы по золь-гель технологии. На подложки монокристаллического кремния, подготовленные согласно методике, изложенной выше, наносили пленкообразующий раствор (0,1÷0,7 М раствор диэтоксидихлортитана). Метод нанесения раствора – центрифугирование на установке ПНФ-6Ц (скорость вращения – 2500 об/мин, время – 30 с). Нанесенный раствор предварительно подсушивали при комнатной температуре в течение 10÷15 мин, затем в муфельной печи при температуре 100÷130 °С в течение 10÷15 мин. Необходимая толщина достигалась путем многократного повторения операций нанесения и сушки. В результате на поверхности формировалось равномерное покрытие пленкообразующего раствора необходимой толщины. Далее следовал высокотемпературный отжиг, в результате которого получали слои TiO₂. Для получения тонких пленок TiO₂, легированных атомами железа, в пленкообразующий раствор вводили легирующий компонент в виде спиртового раствора соли железа (в количестве от 1 до 10 ат. %). Образцы с нанесенным пленкообразующим слоем отжигали при температурах от 550 до 800 °С в течение 5÷10 мин. В результате на поверхности формировалась равномерная сплошная пленка диоксида титана. Измерения удельного поверхностного сопротивления образцов проводили на установке ИУС-3. Восстановление образцов в потоке водорода проводили на лабораторной установке при следующих технологических режимах: температура 1000 °С, время выдержки при максимальной температуре 20 мин.

Для исследования газочувствительных свойств пленок диоксида титана были изготовлены образцы, легированные оксидами индия и олова. Формирование полупроводникового сенсора с чувствительным слоем на основе оксидов (TiO₂+In₂O₃+SnO₂) провели по следующей методике. На кремниевую подложку размером 0,25×0,25×0,15 мм, на которой были предварительно изготовлены электроды и нагреватель, наносили пленкообразующий раствор (диэтоксидихлортитана). Подложку отжигали с целью формирования пористого слоя TiO₂. Поверх наносили легирующий слой, содержащий золи олова и индия, и подвергали образец отжигу для окончательного формирования чувствительного слоя. По такой же методике приготовили образцы легированных пленок для проведения структурных исследований. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием Cu-K_α излучения. Морфологические особенности образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе.

Результаты и их обсуждение

Исследовали влияние температуры и длительности окисления на адгезию пленок диоксида титана. Методом растровой электронной микроскопии было установлено, что при проведении длительного отжига металлических пленок титана на воздухе, формирующиеся пленки TiO₂ подвержены разрушению. Установлено, что полученные в результате отжига при температуре до 650 °С пленки TiO₂ не имеют видимых нарушений целостности и имеют хорошую адгезию к подложке. Заметные дефекты в формируемой пленке, отслаивание покрытия от подложки начинают проявляться при времени отжига более 5 мин, либо при увеличении температуры отжига выше 750 °С. Отжиг в течение 10 мин при температуре более 850 °С приводит к значительному разрушению пленки. В исследованном диапазоне температур пленки анодного диоксида титана формируются без видимых дефектов, с хорошей адгезией к подложке и механической устойчивостью к царапанью.

В результате импульсного отжига металлических пленок титана формировались сплошные покрытия с хорошей адгезией к кремниевой подложке. Увеличение продолжительности импульсного отжига до 10 мин (суммарное время нахождения образца при максимальной температуре) не приводило к заметным дефектам поверхности.

Барьерные свойства тонкопленочных покрытий TiO_2 на кремниевых подложках оценивались по распределению Ti, O, Si по толщине пленок. На рис. 1, а, б приведены распределения для образцов, полученных длительным окислением пленок Ti при температуре 700°C в течение 5 мин и анодного TiO_2 (отжиг при температуре 700°C , время 1 мин), соответственно.

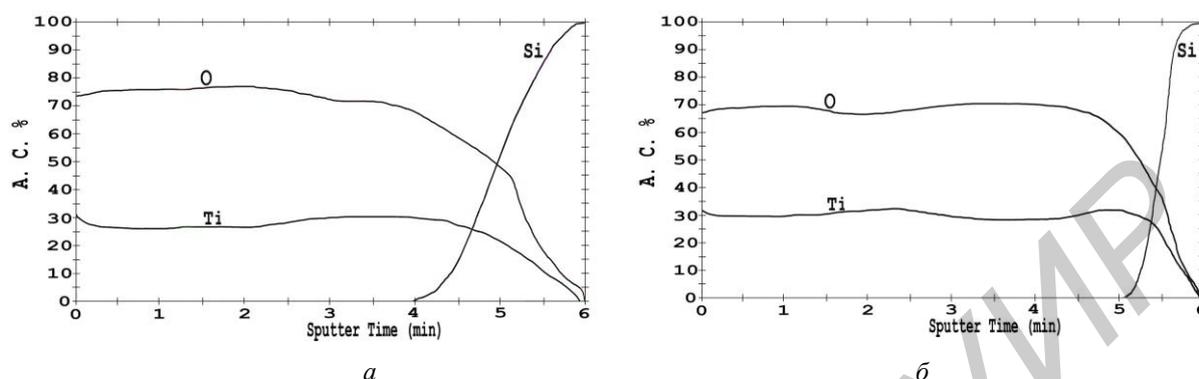


Рис. 1. Распределение элементного состава по толщине пленок: а – подвергнутой термообработке в течение 5 мин при 700°C ; б – полученной методом анодирования

Из анализа зависимостей видно, что количество атомов кремния, проникших в формируемый оксид, больше в случае длительного окисления металлической пленки титана. Объяснить это можно следующим образом: микротрещины, возникающие в слое диоксида титана при длительном окислении, способствуют проникновению атомов кремния в формируемый оксид.

Влияние длительности и температуры импульсного отжига на структурные изменения пленок TiO_2 исследовали на основе анализа Оже-профилей. На рис. 2, а, б показаны распределения элементного состава по толщине пленок, полученных при различных режимах отжига.

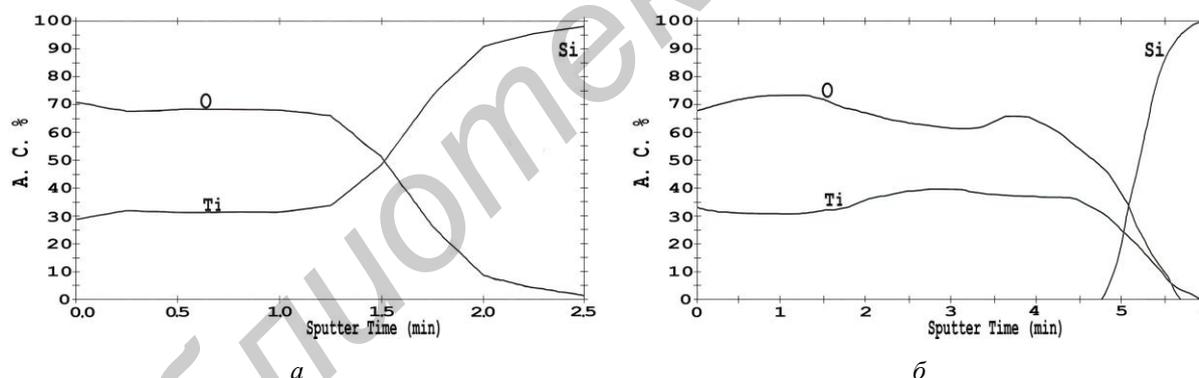


Рис. 2. Распределение элементного состава по толщине пленок TiO_2 , полученных импульсным отжигом при температуре 700°C : а – в течение 5 с; б – в течение 3 мин (суммарное время)

Кратковременный отжиг приводит к формированию пленки, которая окислена только в приповерхностных слоях (рис. 2, а). Увеличение длительности отжига до 3 мин (суммарный отжиг по ранее описанной схеме) позволило получить оксидную пленку по всей глубине.

В результате исследования пленок TiO_2 , сформированных золь-гель методом, получены следующие результаты. Установлено, что возможно легирование тонкопленочных покрытий TiO_2 атомами железа путем введения примесей в пленкообразующий раствор. С увеличением количества введенных примесей происходит снижение удельного поверхностного сопротивления. Так, для нелегированных пленок диоксида титана удельное поверхностное сопротивление составляло более $100\text{ кОм}/\square$. Дальнейшее снижение сопротивления (для получения материалов, пригодных для создания газовых сенсоров) получили путем восстановления образцов в потоке водорода. Результаты измерения удельного электрического сопротивления легированных атомами железа пленок диоксида титана, после проведения процесса восстановления, приведены в таблице.

**Результаты измерения удельного электрического сопротивления
легированных атомами железа пленок диоксида титана**

Номер образца	Количество легирующей примеси, ат. %	Удельное сопротивление пленки после восстановления, кОм/□
1	1	89
2	2	78
3	3	65
4	4	54
5	5	49
6	6	35
7	7	32
8	8	25
9	9	18
10	10	12

Перед измерением газочувствительных характеристик легированных пленок титана был проведен длительный отжиг чувствительного элемента сенсора на воздухе и в среде пропана с целью стабилизации характеристик.

Результаты проведенного рентгеноструктурного анализа представлены на рис. 3. На рентгенограмме присутствуют следующие рефлексы: TiO_2 (модификации рутил), In_2O_3 , In, Sn.

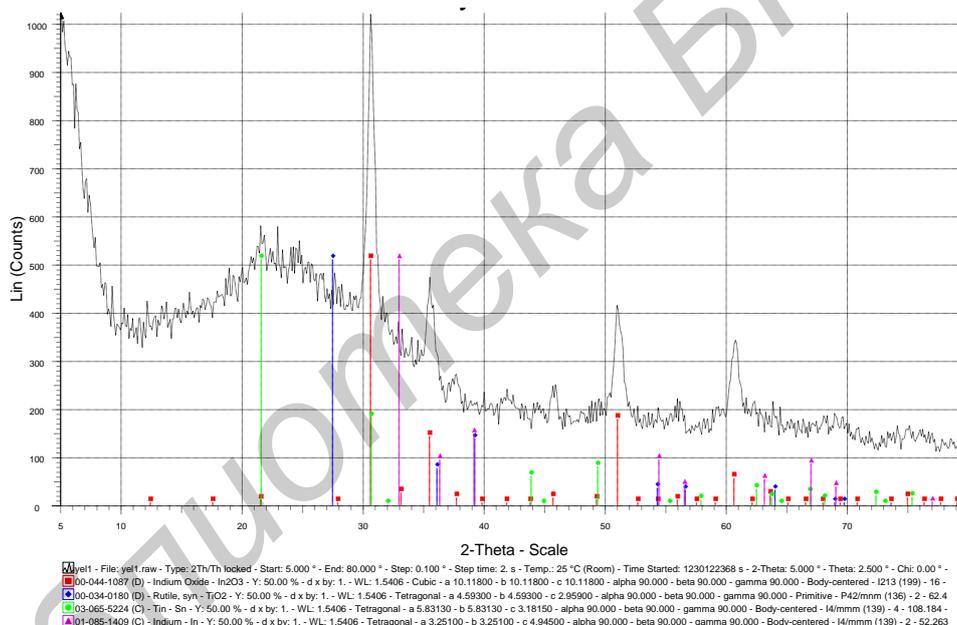


Рис. 3. Рентгенограмма газочувствительного слоя полупроводникового сенсора

Были исследованы газочувствительные свойства сенсора к воздействию метана с концентрацией 0,5 % и пропана с концентрацией 0,5 % в воздухе по методике, изложенной в [7]. Величина сигнала при воздействии метана с концентрацией 0,5% в воздухе для полупроводникового сенсора с активным слоем ($\text{TiO}_2+\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$) при мощности нагревателя 180÷190 мВт составляет 20÷30 мВ. Выходной сигнал сенсора при детектировании пропана достигает 20÷35 мВ при тех же мощностях нагрева. Максимальное значение выходного сигнала на воздействие пропана $U = 42$ мВ наблюдается при мощности нагрева 140 мВт.

Заключение

Определены оптимальные режимы формирования тонкопленочных покрытий диоксида титана, полученных различными методами. Установлено, что увеличение длительности окисления тонких пленок титана при температурах выше 750 °С приводит к развитию деструкционных процессов в формируемых пленках. Оптимальными режимами окисления

можно считать температуру от 550 до 750 °С, длительность отжига до 5 мин. При таких режимах формируются пленки с хорошей адгезией к подложке и бездефектной поверхностью. В процессе анодного окисления металлических пленок титана формируются сплошные пленки диоксида титана без видимых дефектов. При импульсной обработке формирование пленок диоксида титана происходит при суммарной длительности отжига более 3 мин. Установлено, что атомы кремния проникают на большую глубину в пленку диоксида титана, сформированную длительным термическим окислением.

Установлено, что тонкие пленки диоксида титана, легированные железом (в количестве от 1 до 10 ат. %) после восстановления в потоке водорода имеют величину удельного поверхностного электрического сопротивления от 12 до 89 кОм/□.

Легированные пленки диоксида титана ($\text{TiO}_2+\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$) обладают чувствительностью к воздействию метана (0,5 % в воздухе), максимум выходного сигнала составляет 20÷30 мВ при мощности нагревателя 180÷190 мВт. Максимальное значение выходного сигнала на воздействие пропана (0,5 % в воздухе) наблюдается при мощности нагрева 140 мВт и составляет 42 мВ.

FORMATION FEATURES AND PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE FILMS

M.O. MOLODZETCHIN, V.A. BOGUSH

Abstract

The study results of titanium dioxide thin film coatings formulated by various methods: by long oxidation of titanium metal films in the air, anodizing, pulsed thermal oxidation, sol-gel method are given. The optimal modes of formation are determined, barrier properties are compared, gas sensing characteristics of doped titanium dioxide films are studied.

Список литературы

1. *Борило Л.П.* Тонкопленочные неорганические наносистемы. Томск, 2012.
2. *Борисенко А.И., Новиков В.В., Приходько Н.Е. и др.* Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике. Л., 1972.
3. *Суйковская Н.В.* Химические методы получения тонких прозрачных плёнок. Л., 1972.
4. *Технология формирования покрытий на основе окислов циркония и титана / Под ред. Л.М. Лынькова.* Минск, 2001.
5. *Мычко Д.И., Боборико Н.Е., Каркоцкий Г.Ф. и др.* // Сб. ст. «Свиридовские чтения». 2012. Вып. 8. С. 109.
6. *Молодечкина Т.В., Васюков А.В., Лыньков Л.М. и др.* // Матер. IV Междунар. экологического симпозиума «Региональные проблемы экологии: пути решения». Новополоцк, 2007. С. 90–92.
7. *Молодечкин М.О.* // Вестник ПГУ. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. 2014. Т. 1, № 3. С. 67–73.
8. *Холленд Д.* Нанесение тонких пленок в вакууме. М., 1963.
9. *Технология тонких пленок: Справочник / Под ред. Л. Мейселал, Р. Глэнга.* М., 1977.
10. *Юнг Л.* Анодные окисные пленки. Л., 1967.
11. *Кузьмичёв А.И.* Магнетронные распылительные системы. Киев, 2008.