

УДК 681.587.712.002:66.017

А.Н. Мурашкевич, доцент;  
И.М. Жарский, профессор;  
В.Г. Вашина, аспирант

### ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ИЗ КРЕМНЕЗОЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Some new compositions of film-forming solutions and properties of films prepared from these solutions are established

Тонкие пленки диоксида кремния являются основным материалом межуровневой изоляции и пассивации полупроводниковых приборов и интегральных схем, в качестве просветляющих и отражающих покрытий широко применяются в оптике, каталитических покрытий в сенсорных устройствах, источника диффузионного легирования, диэлектрического слоя в технологии жидко-кристаллических индикаторов (ЖКИ). Они перспективны как иммобилизирующее средство оптически активных компонентов датчиков опто-волоконных сенсоров. Множество областей использования обусловило и широкий спектр регламентируемых свойств пленок и способов их получения. Одним из наиболее простых и экономичных является способ химического осаждения из растворов, основным пленкообразующим компонентом которых выступают алкоксисиланы, в частности тетраэтоксисилан (ТЭОС). Недостатком таких композиций является заметная лабильность свойств во времени, а также сравнительно низкие диэлектрические свойства получаемых пленок, ограничивающие их применение в ряде отраслей.

Целью настоящей работы являлось создание новых составов пленкообразующих растворов и исследование их влияния на эволюцию свойств формируемых пленок.

#### Методика эксперимента

Для приготовления пленкообразующих растворов использовали ТЭОС «о.с.ч.» этиловый спирт, ацетон, этилацетат «ч.д.а.». Катализатором гидролиза ТЭОС являлась HCl. Кремнезоли с различным массовым содержанием SiO<sub>2</sub> были получены: ионообменным способом из раствора жидкого стекла, имеющего модуль  $M = \frac{SiO_2}{Na_2O} \approx 2,7 \div 2,8$  [1], путем нейтрализации раствора фторокремневой кислоты карбонатом кальция согласно [2], а также использовали кремнезоль Новополоцкого ПО «Полимир». Средний размер частиц (d) свежеполученных, стабилизированных кремнезоль определяли титриметрически, величину удельной поверхности оценивали исходя из d согласно [3], вязкость кремнезоль и пленкообразующих рас-

Табл. 1. Характеристика используемых зольей

№ п/п	C(SiO <sub>2</sub> ), мас. %	Стабилизатор	Мольное соотношение	рН	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с (20°С)	Удельная поверхность частиц, м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, нм
			$\frac{SiO_2}{\text{стабилизатор}}$				
1*	2÷5,0	NH <sub>3</sub>	18,1	7,5	2,92	300÷1100	2,5÷9,1
2	3,0	NH <sub>3</sub>	31,3	7,6	1,38	472	5,8
3	4,5	NH <sub>3</sub>	40,0	8,2	2,11	539	5,1
4	4,5	ДЭА***	13,5	9,0	1,50	615	4,4
5	9,1	NH <sub>3</sub>	15,4	6,3	4,20	180	15,1
6**	30,5	NH <sub>3</sub>	-	8,4	2,07	174	15,6

\* - золь получен путем нейтрализации H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> карбонатом кальция.

\*\* - золь Новополюцкого ПО «Полимир».

\*\*\* - ДЭА - диэтиламин.

Табл. 2. Свойства пленкообразующих растворов и полученных из них пленок

№ раствора	Пленкообразующие компоненты	Доля SiO <sub>2</sub> из золя, мас. %	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с (20°С)	Показатель преломления пленок, (20°С)	Толщина пленки, нм	Пористость, об. %
1	Золь № 4 ТЭОС	7,34	0,98	1,465	106,0	3,67
2	Золь № 3 ТЭОС	7,34	1,14	-	-	-
3	Золь № 4 ТЭОС	12,85	0,95	1,462	108,4	4,42
4	Золь № 4 ТЭОС	19,78	0,98	1,463	101,6	4,21
5	Золь № 5 ТЭОС	42,14	1,42	1,457	108,2	5,64
6	Золь № 6 ТЭОС	19,78	1,14	-	-	-
7	ТЭОС	-	1,01	1,460	70,0-100,0	4,50

творов измеряли в изотермических условиях с помощью вискозиметра ВПЖ-4. Основные характеристики зольей приведены в табл. 1. Пленкообразующие растворы готовили, используя в качестве пленкообразователя либо ТЭОС, либо ТЭОС и золь  $\text{SiO}_2$ . Показатель преломления растворов измеряли с помощью рефрактометра ИРФ-22 в белом свете. Пленки формировали методом окунания и центрифугирования с частотой вращения  $(1\div 3) \cdot 10^3$  об/мин. Индикатором степени созревания пленкообразующих растворов являлась способность последних к формированию пленки на подложке.

Термообработку пленок проводили в два этапа: при температуре  $110 \pm 2,5^\circ \text{C}$  в течение 2 часов, а затем при температуре  $350 \pm 2,5^\circ \text{C}$  в течение одного часа в электрошкафу СНОЛ с естественной конвекцией.

Для оценки пористости методом рефрактометрии на стеклянные подложки толщиной  $\approx 3$  мм наносили методом центрифугирования исследуемые пленкообразующие растворы и после термообработки с помощью эллипсометра ЛЭМ-3 определяли показатель преломления и толщину получаемых пленок при  $\lambda = 632,8$  нм. Значение пористости оценивали по формуле Ньютона-Лапласа [4].

Исследование пористости пленок  $\text{SiO}_2$  электрохимическим методом основывалось на изучении вольт-амперных характеристик (ВАХ) структуры: проводящая подложка - диэлектрическая пленка - раствор электролита (ПДЭ-структура) аналогично [5]. Для оценки пористости данным методом на кремневую пластину КЭФ-7,5 наносили пленку  $\text{SiO}_2$ . После термообработки на образцы с непланарной стороны методом магнетронного напыления наносили пленку платины толщиной  $\sim 100$  нм. Подложка перед напылением прогревалась до  $300^\circ \text{C}$ . ВАХ ПДЭ-структур измеряли в диапазоне напряжений 0-9 В как при прямом, так и при обратном смещении.

У исследованных пленок было измерено также сопротивление постоянному току с помощью электрометра В7Э-42. С этой целью на стеклянных подложках методом фотолитографии были сформированы ПДП-структуры. Проводящий слой (оксид иттрия-олова) наносили методом магнетронного напыления. Толщина диэлектрического слоя составляла  $\approx 100$  нм, площадь электродов -  $1 \text{ см}^2$ . Оценено также наличие межплатного короткого замыкания при подаваемом от генератора ГЗ-109 напряжении  $8 \div 25$  В.

#### Результаты и их обсуждение

Как видно из табл. 1, используемые нами кремнезоли существенно различаются по составу и свойствам как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды. Хотя размер частиц золя на выходе из ионообменной колонки не превышает обычно 2-2,5 нм, после стабилизации он увеличивается вдвое, а после некоторого концентрирования золя (№ 5, табл. 1) - в 7-8 раз.



Табл. 3. Влияние состава и природы пленкообразователя на физико-химические свойства пленкообразующих растворов

№ раствора	Пленкообразователь	Содержание мас. %	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с			рН		Плотность, ρ, кг/м <sup>3</sup>	Мас. доля сухого остатка, %	Показатель преломления, n <sub>D</sub>	Время созревания, мин
			через 1 ч	через 1 месяц	через 2 года	через 1 ч	через 1 месяц				
1	ТЭОС золь	8,3 3,7	0,98	0,98	1,09	0,35	0,35	823	3,51	1,3662	60
2	ТЭОС золь	6,3 7,3	0,95	0,96	1,17	0,85	0,82	832	2,91	1,3660	40
3	ТЭОС золь	7,6 8,9	0,98	0,99	1,29	0,93	0,93	848	3,90	1,3657	30
4	ТЭОС золь	10,9	0,99	1,01	загелировал	0,82	0,83	960	3,20	1,3672	не менее 24 часа

Свойства растворов измерены при 20 °С; молярное соотношение Н<sub>2</sub>О/ТЭОС во всех растворах равно ≈ 6; в растворах 1-3 растворитель: этиловый спирт и ацетон, в растворе 4 - смесь этилового спирта и этилацетата.

Табл. 4. Зависимость плотности тока ПДЭС-структур (диэлектрик - пленки SiO<sub>2</sub>) от приложенного напряжения

U, В	i, мкА/мм <sup>2</sup>	Раствор 1		Раствор 2		Раствор 3		Раствор 4	
		прямой ток	обратный ток	прямой ток	обратный ток	прямой ток	обратный ток	прямой ток	обратный ток
3	0,17	0,03	0,03	0,02	0,001	0,04	0,12	0,50	0,06
4	1,15	0,29	0,29	0,24	0,09	1,20	0,18	35,20	0,10
5	5,80	0,44	0,44	3,00	0,42	2,50	0,21	85,80	0,65
6	18,50	0,47	0,47	9,60	0,92	7,80	0,25	131,00	1,15
7	32,50	0,50	0,50	24,70	0,94	26,00	0,29	185,00	2,50
8	58,00	0,53	0,53	46,70	1,71	27,60	0,33	255,00	2,85
9	79,00	0,55	0,55	77,10	1,91	41,80	0,47	320,00	3,10

Номера пленкообразующих растворов соответствуют номерам таблицы 3. Концентрация раствора KCl - 34,3 г/100 г Н<sub>2</sub>О.

Заметное варьирование размера частиц золя № 1 связано, вероятнее всего, с наличием F-иона в составе дисперсионной среды. Попытки радикально изменить природу и состав пленкообразующего компонента, т.е. вместо ТЭОС использовать золь  $\text{SiO}_2$  успеха не имели, неудачным оказалось применение для этих целей смесей кремнезоль с ацетоном или этиловым спиртом. Пленки получались неравномерными и обладали плохой адгезией к стеклянным подложкам. Более эффективным оказалось применение в качестве пленкообразователя композиции ТЭОС и кремнезоль. Базой для сравнения являлся пленкообразующий раствор на основе ТЭОС (см. № 7, табл. 2), применяемый в серийном производстве ЖКИ в качестве основы защитного диэлектрического покрытия. Практически все исследуемые золи в композиции с ТЭОС позволили получить тонкие прозрачные пленки  $\text{SiO}_2$ , обладающие хорошей адгезией к стеклянным подложкам, исключая золь № 6. Последний в композиции с ТЭОС образует неравномерную матовую пленку, вероятнее всего, из-за слишком большого размера отдельных частиц, значительно превышающего средний показатель. Возрастание доли кремнезоля в составе пленкообразователя (№№ 1-5, табл. 2) приводит к увеличению вязкости растворов и пористости пленок. При благоприятном соотношении компонентов пленкообразователя (ТЭОС/золь  $\text{SiO}_2$ ) формируются пленки, характеризующиеся несколько более высоким показателем преломления, меньшей пористостью и, возможно, большей плотностью (№№ 1, 3, 4, табл. 2) в сравнении с базовым составом. Дальнейшие исследования свойств пленкообразующих растворов выполнены с применением в качестве пленкообразователя ТЭОС и золя 4 (табл. 1), характеризующегося наименьшим размером частиц дисперсной фазы и приемлемой концентрацией. Как видно из табл. 3, основные свойства полученных пленкообразующих растворов близки аналогичным свойствам базового варианта, однако отличаются большей скоростью созревания (формирование пленки возможно непосредственно после приготовления раствора, в то время как созревание известного состава происходит только по истечении суток). Меньшая плотность и вязкость зольсодержащих растворов обусловлена различной химической природой используемых растворителей, а возможно и различным составом пленкообразователя. Незначительные вариации свойств растворов во времени свидетельствуют об их стабильности и возможном завершении процессов структурообразования в короткий срок.

Поскольку рефрактометрический метод оценки пористости характеризуется невысокой чувствительностью, а количество и размеры пор во многом определяют области применения пленок  $\text{SiO}_2$ , структурные исследования были продолжены с применением электрохимического метода, который не только дает представление о величине пористости пленки [5],

но и путем проведения тестовых экспериментов позволяет осуществить приближенную оценку размера пор. Как видно из табл.4, полученные ВАХ ПДЭ-структур, включающих исследованные пленки, характеризуются ярко выраженной асимметрией, что свидетельствует об отсутствии в пленках сквозных пор с  $d > 10^3$  нм. Следует отметить значительно большие величины прямого тока ПДЭ-структуры, включающей пленку из раствора ранее известного в технологии ЖКИ состава. Слабая зависимость величин прямых токов от концентрации электролита (табл. 5) позволяет предположить, что средний размер пор в пленках не превышает 100,0 нм, хотя для известного раствора 4 тенденция возрастания прямых токов с возрастанием концентрации электролита проявляется более определенно. Полученные данные хорошо согласуются с результатами эллипсометрических измерений и являются дополнительным аргументом в пользу предположения о формировании более плотных пленок из зольсодержащих пленкообразующих растворов.

Табл. 5. Зависимость плотности прямого тока ПДЭ-структур от концентрации КС1

i, мкА/мм <sup>2</sup> Концентр. КС1, г/100 г Н <sub>2</sub> О	Подаваемое напряжение, В						
	3	4	5	6	7	8	9
Раствор 1							
3,1	0,03	2,07	2,38	4,70	11,90	23,80	37,40
6,8	0,43	2,72	2,85	5,00	10,30	28,20	43,20
34,3	0,17	1,15	5,80	18,50	32,50	58,00	79,00
Раствор 2							
3,1	0,32	2,40	6,20	13,90	18,40	41,00	61,60
6,8	0,78	4,30	8,40	18,60	21,90	42,40	63,60
34,3	0,02	0,24	3,00	9,60	24,70	46,70	77,10
Раствор 3							
3,1	2,83	8,32	9,60	25,40	48,90	83,50	111,00
6,8	3,25	9,68	17,50	27,50	53,00	84,60	114,00
34,3	0,04	1,20	2,50	7,80	26,00	27,60	41,80
Раствор 4							
3,1	0,11	8,50	30,60	55,70	95,20	140,70	220,00
6,8	0,20	15,10	53,60	97,30	120,00	170,50	253,00
34,3	0,50	35,20	85,80	131,00	185,00	255,00	320,00



Для них характерно отсутствие межплатного короткого замыкания при толщине пленки не более 50 нм, в то время как аналогичные по толщине пленки из ТЭОС не всегда обеспечивают надежную изоляцию.



Рис. 1. Вольт-амперные характеристики диэлектрических пленок. Номера прямых соответствуют номерам пленкообразующих растворов в таблице 3. Сопротивление пленок, Ом:  $R_1 = 1,69 \cdot 10^{12}$ ;  $R_3 = 2,28 \cdot 10^{12}$ ;  $R_4 = 1,97 \cdot 10^{11}$ .

Как видно из рис. 1, измеренное сопротивление постоянному току пленок из зольсодержащих пленкообразующих растворов на порядок выше, что, по нашему мнению, тесно взаимосвязано с предысторией раствора и его пленкообразующего компонента. Поскольку такие важные параметры известного и новых пленкообразующих растворов, как мольное отношение  $H_2O:TЭОС$ , показатель преломления, плотность, вязкость, а также режимы термообработки пленок оказались достаточно близки, то причину структурных различий пленок и, как следствие, эксплуатационных характеристик, следует, видимо, искать в различном состоянии пленкообразователя. Учитывая, что золь  $SiO_2$  является промежуточным продуктом гидролиза ТЭОС на пути к формированию тонкой пленочной структуры, а также известную заметную роль степени этерификации ТЭОС в протекании капиллярных явлений в порах гидрогелей  $SiO_2$  и процессов конденсации, логично предполагать, что замена некоторой части ТЭОС на золь  $SiO_2$  является одной из главных предпосылок формирования более плотной диэлектрической пленки. В результате в пленке уменьшается количество органи-

ческих остатков, улетучивание которых при термообработке способствует разрыхлению пленки. Следует отметить и различную природу органических растворителей, применяемых для приготовления пленкообразующих растворов. В первом случае это смесь этилового спирта и этилацетата, во втором - смесь этилового спирта и ацетона. Установленные нами различия структурных и электрофизических характеристик пленок являются, по-видимому, следствием различных скоростей гидролиза ТЭОС, обусловленных различной активностью растворителей к катализатору гидролиза (HCl), а также заметного влияния растворителя в регулировании далеко идущих процессов конденсации моно- и поликремневых кислот, что продемонстрировано ранее [6] на примере изменения текстурных особенностей алкоксидных гелей кремнезема, полученных в среде органических растворителей различных классов. Учитывая высокую стабильность зольсодержащих пленкообразующих растворов и хорошие диэлектрические свойства пленок, их можно рекомендовать к широкому практическому применению.

Авторы благодарят Почтенного А.Е., Сапрыкину Л.С. и Мисевича А.В. за помощь, оказанную при измерении электрофизических характеристик пленок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю.Г. Получение и применение гидрозоль кремнезема // Труды МХТИ. - 1979. Вып. 107. - С. 3-20.
2. Гордеев М.А., Кузнецов В.А., Пятина Т.Б., Зайцев В.А. Переработка кремнефтористоводородной кислоты с получением фторида кальция и диоксида кремния // Хим. пром. - 1991. - № 6. - С. 20-23.
3. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 1-2. М.: Мир, 1982. - 1127 с.
4. Муратова Г.А., Первеев А.Ф. Микропористость тонких пленок. // Оптический журнал. 1993. - № 2. - С. 14-26.
5. Фогель В.А. Электрохимический метод определения пористости диэлектрических пленок. // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 1971. - Вып. 1. - С. 87-91.
6. Свидерский В.А., Клименко В.С. Клименко С.В. Исследование текстурных особенностей алкоксидных гелей диоксида кремния. // Колл. ж. - 1996. Т. 58. - № 3. - С. 395-397.