

Студ. В.А. Боброва

Науч. рук. доц. Н.В. Богомазова

(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПЛАНАРНЫХ И ПРОФИЛИРОВАННЫХ ПОДЛОЖКАХ**

При формировании структур электронных приборов функциональные материалы зачастую используются в виде двумерных структурных элементов, т.е. в виде пленок, которые формируются на поверхности диэлектрических или полупроводниковых подложек. Пленочные структуры используются в таких современных микро- и наноэлектронных устройствах, как НЕМТ-транзисторы, ДГС-лазеры, светодиоды различного цвета свечения, солнечные фотоэлементы, сенсоры.

Современный этап развития электронных устройств характеризуется специфичными требованиями к создаваемым пленочным элементам и структурам. Среди них можно выделить: переход от микро- к наноразмерности функциональных элементов и областей, который сопровождается реализацией квантово-размерных эффектов, проявляющихся зависимостью фундаментальных и эксплуатационных характеристик материала от геометрических размеров соответствующих структурных элементов; усложнение химического состава формируемых пленок, которые зачастую представляют собой многокомпонентные гомогенные твердые растворы, гетерогенные композиты, многослойные структуры и другие системы; усложнение морфологии частиц и пространственной структуры пленочных объектов, которые могут представлять собой, например, упорядоченные массивы одномерных элементов в виде наностержней, поверхностно модифицированных трехмерными наночастицами компонента с заданной функциональной активностью.

Для получения современных пленочных структур наряду с традиционными химическими и физическими процессами используются методы, при которых целевое химическое превращение образования пленки заданного состава происходит при дополнительном активирующем физическом воздействии (электрическое поле, оптическое излучение, плазма, ультразвук и другие).

Интенсивное развитие нанотехнологических подходов, пронизывающие практически все сферы науки и производства, дает толчок для освоения при формировании пленок наноразмерного диапазона

новых методик, совмещающих доступность, технологичность, точность состава и геометрических размеров. Таким новым нанотехнологическим подходом являются процессы атомного, молекулярного, ионного, коллоидного наслаивания, использующие необратимую монослойную хемосорбцию соответствующих частиц на используемых подложках и послойное наращивание пленки заданной толщины при периодической обработке подложки в соответствующих растворах[3]. При этом в процессах молекулярного наслаивания используются реакции поликонденсации, ионного наслаивания – реакции образования внутри- и внешнесферных комплексов, коллоидного наслаивания – явление адагуляции.

В наших исследованиях проводились эксперименты по формированию тонких оксидных пленок из различных растворов на планарных и профилированных подложках. В качестве таких подложек использовались три типа планарных (1–3) и один тип профилированных подложек (4):

- 1)стеклопластины аморфного силикатного стекла;
- 2)стеклопластины с электропроводящим прозрачным слоем поликристаллического смешанного оксида индия-олова (ITO);
- 3) фрагменты пластин монокристаллического кремния марок КЭФ-4,5 (100) и КДБ-10 (111);
- 4)фрагменты пластин монокристаллического кремния с пленкой нанопористого анодного оксида алюминия, сформированного при электрохимическом окислении пленки алюминия.

Оригинальным объектом в наших исследованиях являлись профилированные подложки четвертого типа  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , в которых диэлектрический слой закономерно упорядоченного пористого оксида алюминия способен выполнять функцию экранирования полупроводниковой подложки и одновременно являться геометрически развитой поверхностью для нанесения заданных функциональных слоев.

Для получения пленок микронной толщины наиболее доступным методом является обработка в пленкообразующих растворах или золях. Этот метод использовался нами для получения оксидно-титановых и оксидно-вольфрамовых пленок из растворов, содержащих частично гидролизованый  $\text{TiCl}_4$  или поливольфрамат-ионы. Кроме того, в ряде экспериментов использовались методы электрофоретического осаждения и молекулярного наслаивания с последующим отжигом высушенных нанесенных слоев. При этом методика наслаивания отличалась пониженным временем выдержки в растворах-прекурсорах и наличием операции промежуточной промывки подложки с целью удаления избытка компонента с ее поверхности.

Спектрыоптического пропускания пленок, полученных на планарных стеклянных подложках из пленкообразующих растворов и зольей, в диапазоне длин волн 350–650 нм демонстрируют наиболее существенное уменьшение оптического пропускания после этапа сушки нанесенных слоев. После отжига пленок наиболее существенное снижение пропускания зафиксировано в длинноволновой области изученного спектра для пленок, полученных из золя, пропускание которых при  $\lambda=650$  нм уменьшилось до значений порядка 5 %, что может быть связано с образованием более крупнокристаллических сегментов пленки (таблица 1). По данным гравиметрических исследований зафиксировано монотонное увеличение удельного веса наносимого раствора в последующих циклах. Абсолютная величина удельного веса раствора, наносимого из золя, в 2-3 раза превышает эту величину из пленкообразующего раствора. Т.к. массовое содержание титана в пересчете на  $TiO_2$  для растворов отличалось незначительно, то увеличение толщины наносимого слоя приводит к значительной убыли массы на этапе сушки и отжига, что способствует образованию более пористых пленок. Теоретическая оценка толщины пленки с использованием плотности монолитного оксида дает близкое значение для пленок, сформированных как из пленкообразующих растворов, так и зольей (около 250 нм). Однако более существенное уменьшение оптического пропускания пленок, полученных из зольей, косвенно указывает на их повышенную фактическую толщину с учетом их более высокой пористости.

**Таблица 1 – Параметры пленок  $TiO_2$ , полученных из пленкообразующих растворов и зольей**

Раствор-прекурсор	Толщина однослойной пленки, нм		Оптическое пропускание T, % ( $\lambda = 650$ нм)		
	общая	средняя монослойная	исходная подложка	после осаждения	после отжига
Пленко-образующий	257	85	81,5	53,5 ( $\Delta T = 34$ )	39,5 ( $\Delta T = 26$ )
Золь	238	79	90	45,7 ( $\Delta T = 49$ )	26,5 ( $\Delta T = 42$ )

При электрофоретическом осаждении  $TiO_2$  на подложки второго типа получены островковые пленки с крупноблочной структурой (рисунки 1а). Данный метод осложняется низкой проводимостью оксида титана, в результате чего при нанесении пленки электрохимическая цепь переходит в высокоомное состояние и процесс практически прекращается. Нанесение слоев из пленкообразующих растворов без использования ультразвука также не позволяет получить однородные

равнотолщинные пленки (рисунок 1б). Основной задачей формирования тонких пленок на профилированных подложках являлось получение



а)

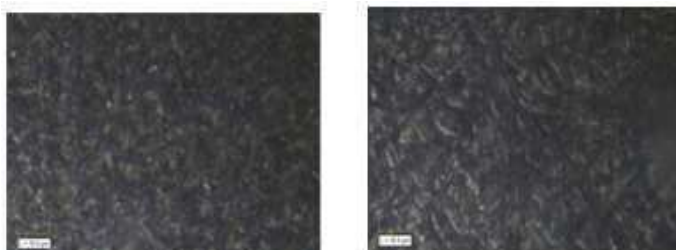
б)

**Рисунок 1 – Микроструктура пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных электрофоретическим осаждением (а) и из пленкообразующего раствора (б) на планарных подложках**

плотной сплошной пленки и равнотолщинной с сохранением топологического рисунка поверхности. Для решения этой задачи были опробованы методы наслаивания соответствующих частиц при обработ-

ке активированной поверхности в соответствующих растворах. В частности, для получения оксидно-титановых пленок нами использовались растворы частично гидролизованного  $\text{TiCl}_4$ , оксидно-вольфрамовых пленок – растворы поливольфрамат-ионов и пленок смешанных оксидов – растворы ионов олова и полимолибдат ионов. Данные оптической микроскопии позволяют зафиксировать, что пленки полученные методом наслаивания характеризуются повышенной однородностью модификацией профилированной поверхности в сравнении с методом обработки в пленкообразующих растворах.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что



**Рисунок 2 – Микроскопические изображения пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных из пленкообразующего раствора (а) и наслаиванием (б) на профилированных подложках**

для получения монотолщинных сплошных тонких оксидных слоев на профилированной поверхности оксидно-алюминиевой матрицы, предпочтительным является метод ионно-молекулярного наслаивания.