

УДК 621.382.02

## ЛЕГИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Л.М. ЛЫНЬКОВ, Т.В. МОЛОДЕЧКИНА, В.А. БОГУШ, Т.В. БОРБОТЬКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск 220027, Беларусь*

*Поступила в редакцию 12 декабря 2003*

Рассмотрены методы формирования тонких защитных и буферных покрытий на основе оксидов титана и циркония.

*Ключевые слова:* оксид титана, оксид циркония, тонкие пленки, защитные слои, импульсная термообработка.

### Введение

Тонкие диэлектрические пленки из различных материалов нашли широкое применение в полупроводниковой электронике, в том числе и микроэлектронике. Благодаря ряду уникальных физико-химических свойств, они используются в качестве буферных покрытий, стойких к воздействиям высокой температуры плазмы, коррозионных сред, медленных нейтронов, в качестве материала твердотельных электролитов и др. Наиболее перспективными для получения защитных покрытий являются оксиды титана и циркония.

В настоящее время в литературе имеется много сообщений о способах получения пленок диоксида циркония и титана. Многообразие методов нанесения объясняется различием химической природы исходных пленкообразующих веществ, материала тех изделий, на которые должны быть нанесены пленки, а также различным назначением пленок и разнообразными условиями их использования. Нанесение пленок может осуществляться так называемыми физическими (или вакуумными) и химическими методами при использовании различных химических реакций или физико-химических процессов, происходящих на поверхности твердого тела [1].

### Вакуумные методы получения оксидов титана и циркония

Ионы различных металлов (щелочноземельных — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, подгруппы скандия — Sc, Y, лантаноидов), внедренных в диэлектрическую пленку диоксида циркония, в ряде случаев играют стабилизирующую роль при получении кубической модификации. Наилучшими стабилизирующими свойствами обладают ионы иттрия. Введение их в структуру  $ZrO_2$  приводит к формированию флюоритоподобной кубической фазы, стабильной в широком температурном диапазоне — от комнатной температуры до высоких температур порядка  $1500^\circ\text{C}$ . При этом система  $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$  существует в виде твердого раствора оксидов и здесь не происходит образование химических соединений типа  $M_2^nM_2O_7$  [2].

В работе [3] приведены сравнительные исследования пленок диоксида циркония, полученных электрохимическим и термическим окислением тонкой (100 нм) пленки циркония с 10%-ным содержанием иттрия, равномерно распределенного по объему. Подложкой служили

пластины монокристаллического кремния КЭФ-4,5 ориентации (100). Анализ дифрактограмм показал, что структура пленок, легированных Y, имеет преимущественно кубическую модификацию. Причем для пленок, сформированных термическим окислением тонких пленок металлического циркония с 10%-ным иттрием, содержание моноклинной модификации значительно больше, чем для анодированных пленок и не изменяется с повышением температуры окисления от 500 до 800°C. Для анодированных пленок ZrO<sub>2</sub> с повышением температуры отжига до 800°C содержание моноклинной модификации уменьшается. Таким образом, стабилизация кубической фазы ZrO<sub>2</sub> за счет добавки иттрия устойчива с ростом температуры. Оценивали буферные свойства тонкопленочных покрытий ZrO<sub>2</sub> на кремневых подложках [4] по распределению Si, Zr, в толщине пленок ZrO<sub>2</sub>. Установлено, что количество кремния, проникшего через пленку диоксида циркония, ничтожно мало у анодных пленок и на 1,5 порядка меньше, чем у слоев ZrO<sub>2</sub>, сформированных термическим окислением тонких пленок Zr. Таким образом, добавка иттрия повышает степень текстурированности пленок ZrO<sub>2</sub> и улучшает их буферные свойства относительно диффузии атомов кремния.

Методы получения ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> в вакууме требуют обязательного последующего отжига формируемых слоев для стабилизации структуры.

Буферные слои диоксида циркония получали методом ВЧ магнетронного распыления [5]. Осаждение осуществляли из порошковой мишени, состоящей из смеси диоксида циркония и оксида иттрия, который вводится для стабилизации кубической фазы. В качестве рабочего газа применяли смесь аргона с кислородом.

Слои ZrO<sub>2</sub> толщиной 0,14–0,51 мкм получали электроннолучевым распылением мишени поликристаллического ZrO<sub>2</sub> диаметром 15 мм, толщиной 2,5 мм на подложке Si, нагретые до 520 К. Изучалось взаимодействие слоев ZrO<sub>2</sub> с кремнием. Показано, что после термоотжига при 870 К (7 мин), 1170 К (30 мин), 1270 К (5 мин) практически все пленки имеют поликристаллическую структуру с кубической решеткой, растянутой в направлениях (111) и (100) [8].

Проводили осаждение ZrO<sub>2</sub> с составом пленки: 90% ZrO<sub>2</sub>+10% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> высокотемпературным магнетронным распылением мозаичной мишени [6]. Рентгенофазовым анализом была идентифицирована тетрагональная структура диоксида циркония.

В [7] описана технология нанесения высококачественных защитных покрытий, содержащих ZrO<sub>2</sub>, на поверхность титановых заготовок.

Изучали свойства жаропрочных и теплозащитных покрытий диоксида циркония, получаемых методом плазменного осаждения [8]. Показано, что при плазменном воздействии происходит коагуляция частиц в результате оплавления. Определены dilatометрические характеристики керамических покрытий (ZrO<sub>2</sub> с добавкой стабилизаторов Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SiO). Наибольшей стабильностью при 20–1030°C отличаются покрытия состава ZrO<sub>2</sub>+7% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В работе [9] сообщается об исследовании структуры термозащитных покрытий на основе ZrO<sub>2</sub>, полученных методом плазменного осаждения.

Анализ термозащитных свойств слоя ZrO<sub>2</sub> (8 мас.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), полученного плазменным осаждением на слои Co, Ni, Cr, Al, Y, приведен в работе [10]. Показано, что наличие керамического покрытия существенно повышает окаленность композиционного покрытия при термостировании на воздухе между 1050°C и комнатной температурой.

В [1] сообщается о получении высококачественных пленок TiO<sub>2</sub>, осаждаемых реактивным испарением. Пленки прозрачны в видимой и ближней ИК областях. Пленки TiO<sub>2</sub> в комбинации с пленками SiO<sub>2</sub> применяются для изготовления многослойных стоп (зеркала холодного света, ИК зеркала, делители световых пучков). Существенное влияние на структуру пленок оказывает температура подложки во время осаждения пленки. Признаки упорядочения структур появляются при температуре свыше 250°C. Формируемые пленки имеют поликристаллическую структуру с добавками аморфной фазы. Увеличение температуры способствует упорядочению поликристаллической структуры и переходу ее в текстуру. При температурах выше 800°C выращиваемые пленки имеют однородную по площади совершенную монокристаллическую структуру.

Для создания зеркал, выдерживающих излучение высоких энергий, применяли пленки TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> [11], имеющие высокий коэффициент преломления. Материал наносили методом катодного распыления с последующим отжигом для увеличения твердости.

**Золь-гель метод получения покрытий.** В последнее время активно изучаются процессы получения тонкопленочных покрытий из металлоорганических соединений. Полученные из геля тонкие пленки и покрытия имеют значительные технологические преимущества [12].

В работе [13] предлагается ряд методов получения тонкопленочных покрытий диоксида циркония термоллизом его алкосоединений. Дихлородиэтилат циркония, нанесенный на подложку центрифугированием, после удаления растворителя (сушка при 100°C) образует прочную сплошную пленку, которая кристаллизуется в процессе отжига до оксида состава  $ZrO_2$ .

Диоксид циркония может быть получен методом термоллиза химических соединений. Так, авторы сообщают [13], что при обезвоживании и последующем прокаливании нитрата цирконила получали покрытия  $ZrO_2$ , которые были аморфными и разрушались при сушке. Спекание покрытий на графитовых подложках приводит к кристаллизации с формированием смеси тетрагональных и моноклинных поликристаллов  $ZrO_2$  с наноразмерными зёрнами.

Получение пленок может быть реализовано разложением пленкообразующего раствора на основе спиртовых растворов, легированных различными элементами. Изучено влияние модификаторов кальция, магния, иттрия на механизм образования  $ZrO_2$  кубической или моноклинной структуры [14]. Окисление циркония из его спиртовых растворов проводили в диапазоне температур 400-1000°C на подложках ситалла СТ 50-1 и монокристаллического кремния КДБ-10 ориентации (100). Введение стабилизаторов в виде солей магния и кальция расширяет температурный диапазон формирования диоксида кубической модификации. Так, присутствие стабилизаторов солей магния и кальция в количестве 10 мол.% приводит к преимущественному формированию кубического диоксида циркония в интервале температур 400-700°C. Увеличение содержания модификаторов до 20 мол.% усиливает эффект преимущественного формирования кубического диоксида вплоть до температуры 800°C. Применение стабилизирующей добавки соли иттрия в концентрации 15 мол.% вызывает преимущественное образование диоксида кубической модификации во всем диапазоне исследуемых температур отжига от 500°C и выше. Кроме того, увеличивается степень текстурированности пленок. Авторы [14] отмечают, что введение стабилизирующей добавки иттрия положительно влияет на структурные превращения фаз  $ZrO_2$ , происходящие в процессе естественного старения. Добавки иттрия в количестве 15 мол.% приводят к формированию кубической модификации  $ZrO_2$ .

Пленки  $TiO_2$  могут быть получены гидролизом в паровой фазе [15] при использовании в качестве исходных пленкообразующих веществ растворов  $TiCl_4$  и  $CCl_4$ . Пленки толщиной 0,1 мкм, полученные на поверхности стекла, нагретого до 250–300°C, отличаются хорошей адгезией и высокой прочностью, они не растворяются ни в воде, ни в разбавленных кислотах и щелочах. Пленки  $TiO_2$  достаточно плотные и предохраняют поверхность стекла от разрушения водяными парами.

В работе [16] исследован широкий ряд алкосоединений титана с целью получения из них пленок диоксида титана термическим разложением. Установлено, что наиболее подходящими для этой цели являются тетраэтоксид- и тетраизопропоксидтитан. Отмечается, что пленки  $TiO_2$  хорошо осаждаются лишь на подложки из титана и гораздо труднее — на поверхности других металлов. По мнению авторов, это связано с тем, что поверхность титана покрыта слоем диоксида титана за счет окисления на воздухе, который при нагревании превращается в кристаллический и служит основой для роста пленок.

В работе [17] сообщается о получении пленок диоксида титана на подложках монокристаллического кремния методом термического окисления алкосоединений, приготовленных на основе тетрахлорида титана. Пленкообразующий раствор (дихлородиэтилат титана) наносили на подложки методом центрифугирования в течение 30 с при скорости вращения центрифуги 2500 об/мин. Полученные слои подсушивали при комнатной температуре в течение 10–15 мин и затем отжигали на воздухе в температурном диапазоне 650–1000°C в течение 10–30 мин. В результате на поверхности кремниевой пластины формировались сплошные пленки диоксида титана модификации анатаз или рутил (в зависимости от параметров высокотемпературного отжига) [18].

**Дериватографические исследования процесса термолиза.** Термическое разложение пленкообразующего состава на поверхности подложки является составной частью технологического процесса химического метода нанесения пленок. Детальное знание этого процесса открывает большие возможности для управления процессом с целью получения пленок с заданными и воспроизводимыми свойствами. Широкие возможности для такого изучения дает дериватография.

Было проведено исследование [3] образцов дихлородиэтилата циркония, подготовленных путем выдерживания в течение примерно получаса при 40°C (образец 1) и 100°C (образец 2). Такая подготовка необходима для выявления процессов, происходящих в интервале температур 40–100°C, которые будут отражены на дериватографических зависимостях, если вещество претерпевает химические процессы при слабом нагреве. Анализ дериватограмм (рис. 1) показал, что для образцов 1 и 2 можно выделить один глубокий эндоэффект при температурах соответственно 140 и 155°C и один экзоэффект с максимумами процесса при 465 и 470°C соответственно. Как видно из сопоставления температур эндо- и экзоэффектов, предварительная термообработка при 100°C вызывает их сдвиг в сторону более высоких значений.

Для сравнения были проведены дериватографические исследования дихлородиэтилата и дихлордибутилата Ti(IV), которые применяются в качестве пленкообразующих растворов при получении пленок TiO<sub>2</sub> методом термолиза алксоединений [20]. Установлено, что энергия активации процесса разложения дихлордибутилата титана выше (составляет 40 кДж/моль), чем для дихлородиэтилата титана. Следовательно, более предпочтительным является использование в качестве пленкообразующих соединения на основе этилового спирта.

При проведении дериватографических исследований [21] дихлородиэтилата титана установлено, что в области температур 30–240°C наблюдается один глубокий эндоэффект, образованный двумя перекрывающимися эффектами, и один экзоэффект с максимумом процесса при 650°C. По аналогии с исследованиями пленкообразующих соединений циркония были проанализированы [21] различия в температурах эффектов для образцов дихлородиэтилата титана, предварительно отожженных при температуре 20 и 100°C. Результаты дериватографических исследований представлены на рис. 2. Очевидно, что предварительный нагрев образца до 100°C привел к сдвигу температур наблюдаемых эффектов в более высокотемпературную область. Этот факт приводит к мысли, что при нагреве пленкообразующих соединений ZrCl<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и TiCl<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, как и в случае незамещенных этилатов, происходит вначале поликонденсация, сопровождающаяся выделением летучих веществ (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HCl и др.) и образованием мостиков Zr-O-Zr и Ti-O-Ti соответственно. Появление таких мостиков увеличивает термическую стабильность продуктов термолиза.

По дифференциальным зависимостям потери массы установлено, что процесс потери массы у образцов ZrCl<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и TiCl<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> носит схожий характер, т.е. для образцов, подготовленных при низкой температуре (20–40°C) потеря массы происходит в две ступени, а для прогретых при 100°C образцов оба эффекта накладываются друг на друга и слабо различаются. Из термоаналитических зависимостей DTG видно, что процесс потери массы не ограничивается температурой 200–300°C, а продолжается с меньшей скоростью вплоть до 900–1000°C. Для получения дополнительной информации о протекании процесса термолиза были проведены ИК спектроскопические исследования [21]. Их результаты дают основания говорить о поликонденсационном механизме разложения, подтверждая данные дериватографического анализа. Таким образом, можно говорить о схожем механизме процесса термолиза алксоединений Zr и Ti.

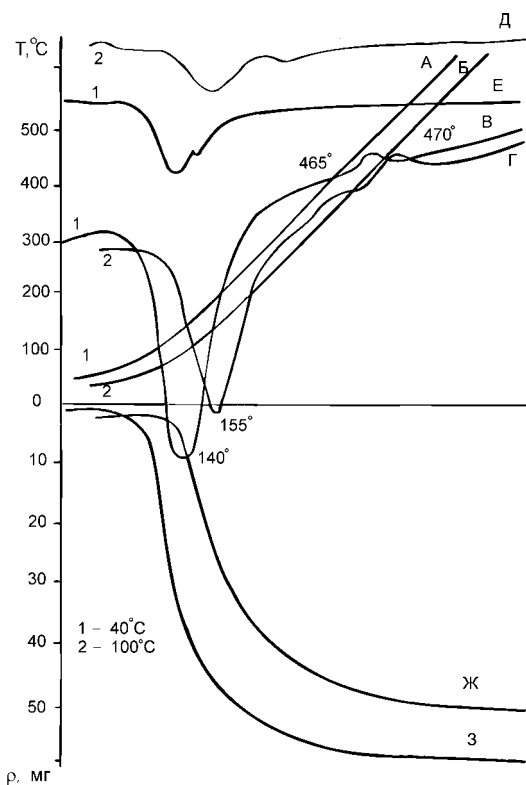


Рис. 1. Термоаналитические зависимости дихлородиэтилата циркония

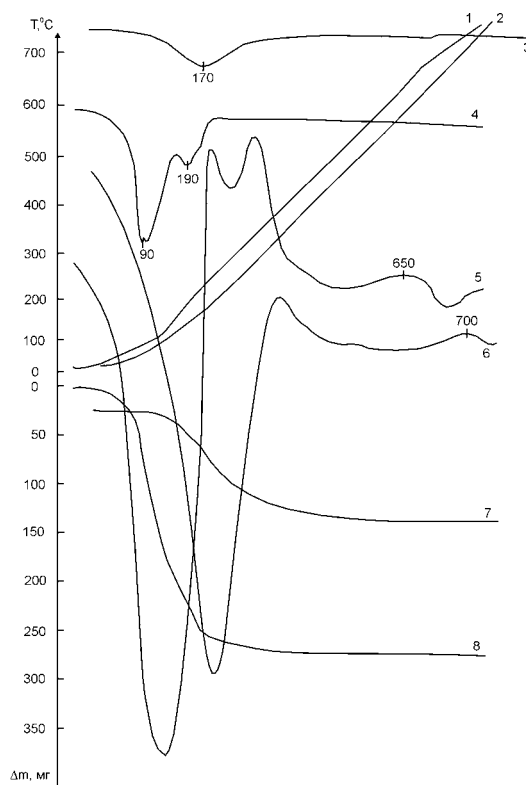


Рис. 2. Термоаналитические зависимости дихлородиэтилата титана: образец, подготовленный при 20°C: 1 — ТГ; 4 — ДТГ; 5 — ДТА; 8 — ТГ) и образец, термообработанный при 100°C: 2 — Т; 3 — ДТГ; 6 — ДТА; 7 — ТГ

**Термическое и электролитическое окисление тонких пленок.** С развитием ядерной энергетики потребовались материалы для плакирования топлива и структурных компонентов в ядерных реакторах. В связи с этим активно исследовались коррозионные, окислительные, механические и другие свойства циркония и титана. В работе [3] приведены результаты исследований массивного циркония (термическое окисление, влияние различных примесей на поведение при окислении). В результате этих исследований разработаны сплавы типа Zircaloy, в состав которых вошли такие вещества, как Sn, Fe, Cr, Ni, Nb, которые улучшили коррозионные свойства чистого циркония в различных средах. Установлено, что цирконий с добавками иттрия окисляется с образованием равномерно распределенной по всей толщине кубической фазы. Примесь титана сильно уменьшает устойчивость Zr к окислению, при этом оксид становится хлопьевидным и отслаивается.

Перспективным является метод электролитического окисления тонких пленок Zr, осажденных на кремниевые подложки методами магнетронного распыления электронно-лучевого испарения.

В работе [19] сообщается о формировании пленок диоксида циркония на подложках кремния КЭФ-4,5 ориентации(100). Пленки Zr наносили магнетронным распылением с последующим анодированием в 0,1%-ном растворе лимонной кислоты. После отмытки от следов электролита проводился отжиг полученных пленок  $ZrO_2$  на установке типа "Изоприн" для удаления остатков воды и продуктов реакции, а также для стабилизации структуры пленок. В результате отжига получались сплошные пленки  $ZrO_2$ . Важной характеристикой поликристаллических буферных слоев типа  $ZrO_2$  является их склонность образовывать в процессе кристаллизации зерна на поверхности монокристаллической подложки с определенной кристаллографической ориентацией, т.е. способность к формированию текстуры. Степень текстурированности образцов, отожженных при температурах от 550 до 880°C на воздухе в течении 10 мин, опреде-

ляли по методике [3]. Установлено, что формируемый диоксид циркония после отжига переходит из аморфного состояния в кристаллическое и содержит как кубическую, так и моноклинную фазу. С увеличением температуры отжига от 550 до 800°C происходит повышение доли диоксида циркония моноклинной модификации. Изучение структуры пленок по их толщине методом "скользящего пучка" показывает, что в глубинных слоях, кристаллизующихся непосредственно на монокристаллической кремниевой подложке, содержание кубической модификации  $ZrO_2$  несколько выше, чем в поверхностных слоях. Авторы делают вывод, что чем выше температура отжига пленок и меньше их толщина, тем меньше содержание кубической модификации  $ZrO_2$  в структуре пленок. Было изучено изменение степени текстурированности кубического диоксида циркония по толщине пленок. Максимальная степень текстурированности кубического  $ZrO_2$  для тонких пленок достигается отжигом при 550°C, а также для пленок с большей толщиной при 800°C.

Изучено влияние температуры окисления на прочность формируемых пленок  $ZrO_2$ . Методом электронной сканирующей микроскопии установлено, что при увеличении температуры окисления от 550 до 1000°C пленки  $ZrO_2$  становятся менее прочными. При температуре окисления 550°C пленка  $ZrO_2$  обладает хорошей адгезией к кремниевой подложке и видны лишь незначительные дефекты поверхности. При температуре 800°C начинается отслаивание покрытия от подложки и его разрушение. Дальнейшее увеличение температуры вплоть до 1000°C приводит к практически полному разрушению пленки  $ZrO_2$  и отслаиванию ее от поверхности подложки.

**Импульсная термообработка пленкообразующих соединений.** Развитие микроэлектроники в направлении уменьшения размеров элементов интегральных микросхем, создание больших и сверхбольших интегральных микросхем, разработка структур субмикронных размеров и приборов на их основе вызывает значительный интерес к импульсным (кратковременным) методам термообработки. Применение таких методов термообработки позволяет уменьшить негативное влияние повышенных температур на свойства различных материалов и субмикронных структур на их основе. Разработанные методы импульсной термической обработки поверхности материалов имеют неоспоримые преимущества по сравнению с традиционным длительным термическим отжигом.

В работе [22] приведены результаты исследования структуры слоев  $ZrO_2$ , синтезированных на монокристаллическом кремнии ориентации (111) и (100) с применением фотонного отжига. Термообработка проводилась в индукционной печи типа "Изоприн" в температурном диапазоне 500–1000°C с интенсивностью, обеспечивающей нагрев подложек со скоростью от 60 до 150°C/с.

Показано, что для формирования пленки  $ZrO_2$  кубической модификации по технологии фотонного отжига необходимо присутствие модификаторов кальция, магния (не менее 15 мол.%) или иттрия (10 мол.% и выше).

Кристаллический кубический диоксид циркония формируется в диапазоне температур 500–700°C при импульсном нагреве не менее 2,5 с, а при температурах выше 800°C — за 1 с [23]. Импульсный фотонный отжиг обеспечивает формирование оксидного слоя кубической структуры толщиной не менее 0,02 мкм, что и обуславливает более низкие значения микродеформации поверхностных слоев подложки. Кроме того, величина микродеформации решетки кремния при фотонном отжиге не зависит от температуры импульсного отжига. Для повышения качества формируемых пленок  $ZrO_2$  за счет более полного и эффективного удаления органической составляющей раствора перед термообработкой производилось фотохимическое воздействие УФ излучением. Это облегчало условия кристаллизации, способствовало повышению степени текстурированности пленок, уменьшению дефектности.

В работе [24] сообщается о получении пленок диоксида титана путем фотонного отжига пленкообразующего раствора на основе алкоксисоединений титана. Термообработку проводили на лабораторной установке воздействием некогерентного излучения, обеспечивая нагрев подложек со скоростью 60–150°C /с в температурном диапазоне до 650°C. Использование интенсивных потоков некогерентного света позволяет, во-первых, получать высокие скорости нагрева, обеспечивающие сильно неравновесные термодинамические условия процесса кристаллизации, во-вторых, осуществить фотонное стимулирование этого процесса. При этом за время

1–10 с происходят удаление растворителя из пленкообразующего раствора на поверхности подложки и фазовые превращения, приводящие к формированию на кремнии пленок  $\text{TiO}_2$ . Условия термообработки позволяют получать пленки  $\text{TiO}_2$  на подложках без их разогрева и тем самым исключить внутренние напряжения в пленках покрытия, которые обычно возникают за счет разности коэффициентов термического расширения с подложкой.

Установлено, что при длительном отжиге в течение 10 мин при температуре  $650^\circ\text{C}$  образуется модификация  $\text{TiO}_2$  рутил. Импульсный фотонный отжиг при температуре до  $620^\circ\text{C}$  и длительности до 10 с позволяет сформировать на кремниевой подложке  $\text{TiO}_2$  модификации анатаз. 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  $\text{TiO}_2$ . На рис. 3 показаны 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 (рис. 3,а) кремний проникает в формируемую пленку, при импульсном отжиге в течение 10 с (рис. 3,б) проникновения кремния в формируемый оксидный слой не наблюдается.

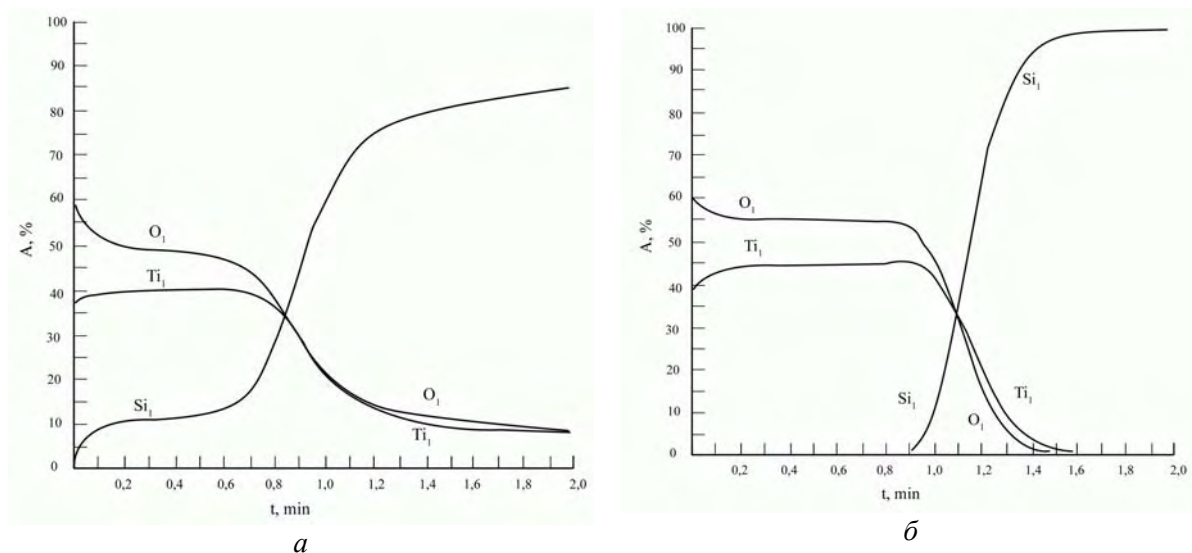


Рис. 3. Распределение элементного состава по толщине пленки диоксида титана: а — термообработанной в течение 20 мин; б — подвергнутой импульсному термическому отжигу

В работе [25] представлены результаты исследования влияния режимов импульсной термообработки на барьерные свойства тонких пленок диоксида циркония и титана, формируемых с помощью высокотемпературного импульсного отжига тонких пленок  $\text{Zr}$  и  $\text{Ti}$ .

Формирование оксидных пленок проводилось на подложках кремния КЭФ-4,5. Пленки циркония и титана наносили методом электронно-лучевого испарения. Отжиг экспериментальных образцов проводили на установке типа "Изоприн" в двух режимах при температуре  $800^\circ\text{C}$ . В первом режиме образец помещали в зону отжига на 20 с, после чего извлекали из высокотемпературной зоны на воздух. В другом режиме образец многократно (10 раз) помещали в зону отжига на 1 с и извлекали его на воздух в течение 1 с (рис.4).

Барьерные свойства полученных покрытий  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  оценивали по данным оже-спектроскопии, анализируя распределение атомов  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Si}$  по толщине пленок (рис. 4, 5). При непрерывном отжиге пленок  $\text{Zr}$  в течение 20 с происходит формирование стехиометрического  $\text{ZrO}_2$  по всей толщине исходной пленки. При непрерывном отжиге  $\text{Ti}$  в течение 20 с установлено неравномерное распределение титана и циркония по толщине, что свидетельствует о

незавершенности процесса окисления в полученной пленке. Завершение процесса окисления происходит при увеличении времени отжига.

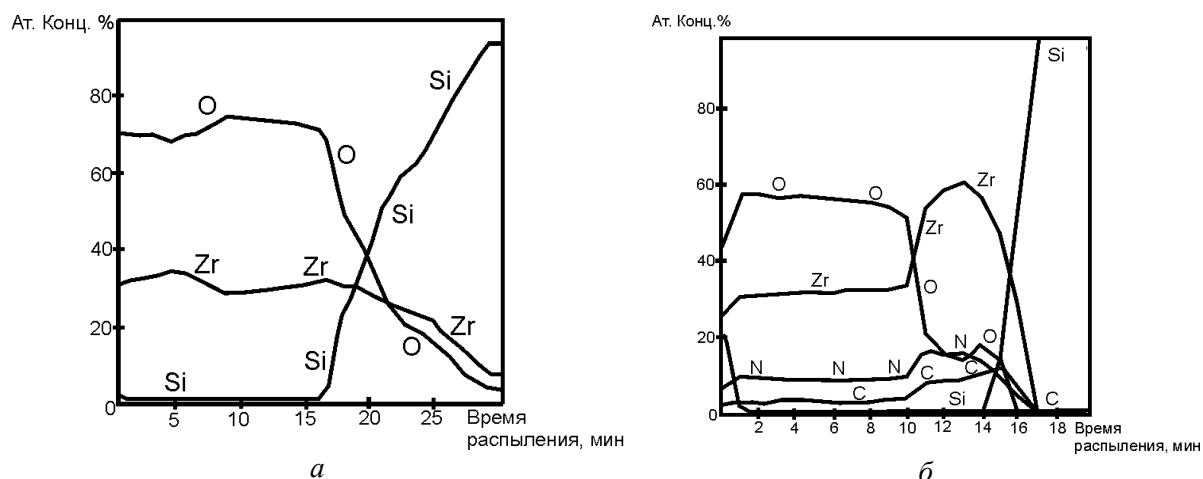


Рис. 4. Оже-профили распределения пленок циркония: *а* — выдержанных в зоне отжига в течение 20 с; *б* — выдержанных в зоне отжига многократно — 10 раз помещенной в зону отжига на 1 с с последующим извлечением из нее за 1 с

При многократном отжиге пленок циркония наблюдается неравномерное распределение Zr и O по толщине. Для завершения процесса окисления необходимо увеличение количества повторений до 10 раз. В отличие же от циркония пленки титана в этих условиях не подвергаются окислению, за исключением приповерхностных слоев наноразмерной толщины.

Очевидно, что пленки Ti и Zr имеют различный механизм окисления. Формируемая пленка  $ZnO_2$  при условиях разовой (секундной) термообработки и охлаждения образует микротрещины, по которым осуществляется доступ кислорода к расположенным ниже слоям. Таким образом, установлено, что пленки  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , полученные высокотемпературным импульсным отжигом при температуре  $800^\circ C$  и времени 20 с, имеют стехиометрический состав и являются хорошим буфером, предотвращая проникновение атомов Si из подложки в лежащие выше слои.

**Применение пленок диоксида циркония и диоксида титана в качестве защитных покрытий.** Возможность кристаллизации растворов алкоголятов титана за время 5-10 с позволяет использовать метод секундного отжига в строительстве для консервации элементов конструкций и железобетонных изделий с целью их защиты от влияния агрессивных сред.

Методика создания такого защитного покрытия заключается в следующем: исходные материалы подвергаются обработке в пленкообразующем растворе (методом помещения в раствор, пульверизацией, поливом), затем обработанные изделия отжигаются путем прогрева в печи конвейерного типа при температуре  $600-650^\circ C$  в течение 2–5 с. В результате такого отжига на поверхности образуется пленка защитного покрытия толщиной 0,1 мкм. Методика секундного термического отжига может использоваться и для создания барьерных слоев, предотвращающих или замедляющих миграцию токсичных материалов через различные поры и трещины в элементах защитных покрытий. Схема создания барьерного слоя следующая:

- обработка в растворе дихлородиэтилата титана методом помещения в раствор, центрифугирования или нанесением аэрозолей;
- сушка на воздухе;
- сушка при  $100^\circ C$ ;
- термообработка с применением импульсного фотонного отжига при температуре  $600-650^\circ C$  в течение 5–10 с.

В зависимости от характеристики поверхности, на которую необходимо нанести барьерные покрытия, можно варьировать технологические процессы формирования пленок диоксида титана [26].



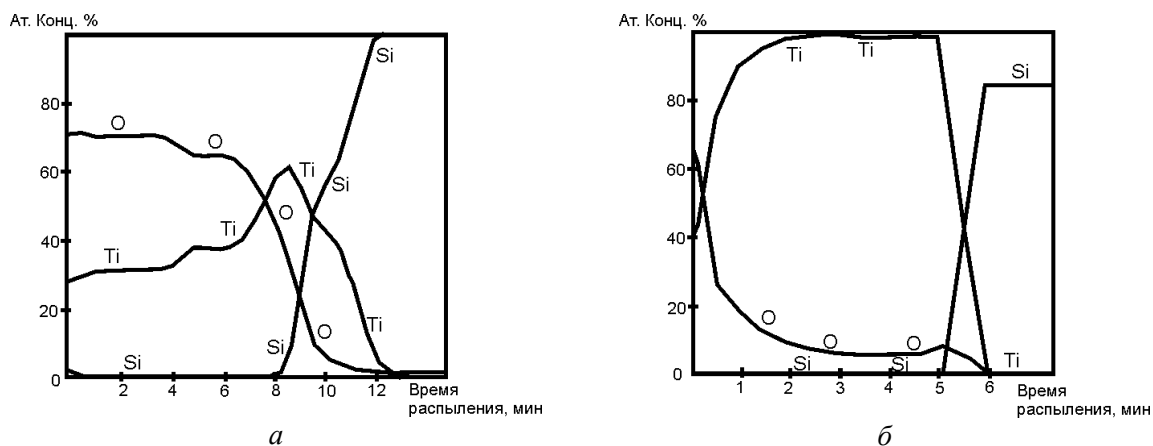


Рис. 5. Оже-профили распределения пленок титана: *а* — выдержанных в зоне отжига в течении 20 с, *б* — оже-профили распределения пленок титана, выдержанных в зоне отжига многократно — 10 раз помещенной в зону отжига на 1 с с последующим из нее за 1 с

Пленки диоксида циркония могут применяться для создания защитных покрытий на стеклах, работающих в условиях ударных воздействий абразивных микрочастиц. Так как применение полимерных защитных покрытий на стеклах имеет ряд недостатков (ухудшение оптической однородности, старение), то весьма актуально создание неорганических покрытий минимальной толщины. Обработка стекла [27] заключается в формировании на его поверхности покрытия  $ZnO_2$ , которое происходит в несколько этапов:

нанесение на исходное стекло покрытия методом гидролиза металлоорганических соединений;

сушка полученного покрытия;

термообработка покрытия.

Отличительная особенность разработанного покрытия состоит в том, что высокая механическая прочность стекла обеспечивается не только созданием защитной пленки на его поверхности, но и тем, что в результате двух этапов технологической обработки смесь компонентов покрытия проникает в микротрещины стекла и химически взаимодействует с атомами, входящими в состав стекла. Это приводит к "залечиванию" микротрещин (резко возрастает абразивостойкость, повышается термостойкость). При этом практически не изменяются оптические свойства (коэффициент пропускания в видимой и ИК области спектра).

Раствор алкоголята Zr, нанесенный на стекло, образует сплошную пленку. Используя стабилизирующую добавку (соль иттрия в количестве 15 мол.%), получаем слой  $ZrO_2(Y_2O_3)$  кубической модификации во всем диапазоне исследуемых температур отжига от 500 до 1000°C. По данным оже-спектрального анализа установлено, что на границе стекло — формируемое покрытие образуется промежуточное соединение  $ZrSiO_4$  (циркон), которое обуславливает очень высокую адгезию покрытия.

Для обеспечения наиболее эффективного синтеза химических соединений в приконтактном слое покрытие-стекло проводилась бомбардировка стекол с нанесенным защитным слоем ионами бора (в режиме ионного миксинга).

Защитные свойства созданного покрытия оценивались путем сравнения коэффициента направленного пропускания испытуемых образцов с эталоном, имеющим штатное покрытие (диоксид кремния). Результаты проведенных испытаний показывают, что покрытие  $ZnO_2$  обеспечивает направленное пропускание образцов стекла в 3,5 раза больше, чем штатное покрытие  $SiO_2$ .

При испытании на термоустойчивость образцов стекла ТСМ-209 с покрытием  $ZnO_2$  установлено, что термостойкость увеличилась на 27°C при нанесении защитного слоя на торцы. Диоксид циркония, нанесенный на торцы, "залечивает" центры дефектообразования и тем самым повышает термостойкость.

В настоящее время актуальной задачей является утилизация низкоактивных ядерных отходов и других токсичных веществ. Один из основных аспектов этой задачи заключается в определении типа и функций потенциальных материалов для барьерных слоев. Барьеры должны иметь характеристики, замедляющие или предотвращающие миграцию радиоактивных или токсичных материалов в складываемые помещения или из них. Часто данный материал является дополнительным барьером для предотвращения контактирования воды с содержимым контейнера и для сокращения скорости, с которой радионуклиды могут мигрировать из отходов. Барьеры должны предотвращать ионный обмен одного иона с другим либо в жидкую, либо твердую поверхность или в пределах кристаллической решетки. Могут использоваться системы множественных барьеров, состоящие из двух и более независимых барьеров для изоляции отходов от среды обитания.

С целью повышения качества барьерных покрытий проводятся поиск и разработка принципиально новых тонкопленочных барьерных покрытий и технологических решений их формирования. Были исследованы процессы получения тонких слоев диоксидов циркония и титана, сформированных методом термического окисления алкоксидов.

Для изучения барьерных свойств диоксидов циркония и титана были проведены следующие испытания. В качестве модели, имитирующей поверхность сыпучих и таблетированных отходов, были выбраны пористые пленки оксида алюминия, имеющие ячеистую структуру, т.е. поры с параллельными сторонами, перпендикулярные поверхности, находящиеся в центре плотно упакованных шестигранных ячеек, приготовляемых методом электролитического анодирования. Эффективность барьерных свойств защитных слоев оценивалась путем анализа кинетики изменения тока при проведении процесса анодирования. Установлено, что процесс анодирования для алюминиевой пленки, покрытой пленкой диоксида циркония, подобен процессу плотного анодирования, т.е. можно предположить, что пленка диоксида Zr в тестовых структурах играет роль барьера для нижележащего слоя Al при пористом анодировании. Она препятствует электрохимическому растворению пленки Al и тем самым предотвращает рост пор в алюминии.

Для создания барьерных покрытий из тонких пленок диоксида циркония на поверхности сыпучих и таблетированных твердых тел, в том числе низкоактивных ядерных отходов, предлагается формировать их по следующей методике:

приготовление растворов алкоксида циркония;

нанесение раствора (погружение в раствор);

подготовка к отжигу (сушка на воздухе при УФ или ИК обработке);

высокотемпературный отжиг (импульсный фотонный отжиг при температуре 500–700°C в течение 1–3 с).

В зависимости от характеристики поверхности, на которую необходимо нанести барьерные покрытия, можно варьировать процессы формирования пленок диоксида циркония.

Проводились исследования по проверке качества удержания радиоцезия защитной пленкой диоксида циркония в различных объектах испытания. В качестве объектов для испытания выбирались образцы из кварца, песка, бетона и алюминия. Методика испытаний описана в работе [3]. Источник заражения представлял собой водный раствор  $^{137}\text{CsNO}_3$  ( $1,6 \cdot 10^6$  Бк). Половина образцов, содержащих радиоактивные отходы, покрывалась защитной пленкой диоксида циркония (одно- или двухслойной). Анализ эффективности удержания проводился по результатам измерений динамики активности  $^{137}\text{Cs}$  (А, Бк) в водопроводной воде и коэффициентов перехода  $^{137}\text{Cs}$  из образцов в водопроводную воду ( $K=A/A_{\text{в}}$ , где:  $A_{\text{в}}$  — активность воды, Бк) с учетом процесса улетучивания  $^{137}\text{Cs}$  при отжиге. Результаты проведенных экспериментов показывают, что применение защитных пленок диоксида циркония существенно снижает проникновение радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  из образцов в окружающую среду. Причем образцы с двухслойным покрытием диоксида циркония показывают более стабильные результаты, чем с однослойным.

Таким образом, пленки диоксидов Zr(IV) и Ti(IV), создаваемые методом импульсного отжига алкоксида, являются весьма перспективными материалами для создания защитных покрытий на поверхности утилизируемых твердотельных материалов [28].

Пленки  $\text{TiO}_2$  могут применяться при проведении процессов герметизации микроэлектронной аппаратуры. Традиционно для этих целей используются диэлектрические пленки  $\text{SiO}_2$ ,

GeO, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, стекла, органические материалы, которые не всегда обеспечивают требуемое качество соединения [29]. Кроме того, в процессе монтажа кристалла в случае загрязнения монтажной поверхности или недостаточно отработанного режима операции посадки иногда наблюдается неравномерное смачивание соединяемых поверхностей припоем. В результате возможны перекос соединяемых поверхностей и другие дефекты, приводящие к образованию пустот в создаваемом спае. Это может привести к возникновению локальных перегревов, уменьшению механической прочности контакта. Для устранения пустот предлагается способ дополнительной защиты полученного вакуум-плотного спае [30]. На границу раздела соединяемых поверхностей наносится пленкообразующий раствор, представляющий собой спиртовой раствор TiCl<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, методом пульверизации или дозатором. Как было установлено авторами [6], подобные растворы обладают хорошей проникающей способностью и при многократном нанесении полностью заполняют поры в полупроводниковом материале. Нанесенный раствор подсушивается при комнатной температуре в течение 10-20 мин, затем следует сушка при температуре 100-110°C в течение 15-20 мин. После нанесения требуемого количества слоев (в зависимости от необходимой толщины) проводится высокотемпературный отжиг при температуре 650-700°C. В результате высокотемпературного импульсного отжига при внесении обрабатываемого изделия в зону отжига 2 раза по 5 с формируется слой диоксида титана модификации рутил или анатаз. Данный слой обладает высокой плотностью и обеспечивает требуемую степень натекания герметизируемого соединения.

## **DOPED OXIDES OF TITANIUM AND ZIRCONIUM IN TECHNOLOGY OF FORMATION OF PROTECTIVE COATING**

L.M. LYNKOV, T.V. MOLODECHKINA, V.A. BOGUSH, T.V. BORBOTKO

### **Abstract**

Methods of formation of thin protective and buffer coats surveyed on the basis of oxides of titanium and zirconium.

### **Литература**

1. Кузнецова Г.Н. Тонкопленочные диэлектрические покрытия и некоторые методы их исследования. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1986. 56с.
2. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987. 160 с.
3. Технология формирования покрытий на основе окислов циркония и титана / Л.М. Лыньков, В.П. Глыбин, В.П. Богуш и др.; Под ред Л.М. Лынькова. Мн.: БГУИР, 2001. 200с.
4. Лыньков Л.М., Карелин Ю.К. Исследование анодного диоксида циркония для буферных слоев ВТСП-структур на кремнии // Современная технология получения материалов и элементов высокотемпературных микросхем // Материалы II Междунар. семинара. Мн., 1992. С 83.
5. Сотников И.Л., Фомин А.А. Формирование буферных слоев диоксида циркония для щелочных ВТСП-структур // Материалы Межотрасл. науч.-техн. семинара. Мн., 1990. С.174.
6. Исследование путей нанесения тонких пленок МПП на оксидные подложки // Отчет о НИР. М., 1987. 50с.
7. Заявка 62-133054. Япония. С.22F 1/ 18/ -1987.
8. Oldrich A., Kaspar J. Technologické zaravsko nastriki plazmoi: (cast I) // Strojit vyroba. 1989. Vol. 37, № 6. P.52-56.
9. Bender B., Rice R.W., Spain J.R. Precipitate Character in Laser-melted PSZ // J.Mater/ Soi. Lett. 1985. Vol.4, № 11. P.1331-1336.
10. Microstructures, properties and failure Analysis of ZrO<sub>2</sub> – 8 wt % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co, Ni, Cr, Al, Y) Thermal Barrier Coatings / Wa B.C., Chang E., Tu D., Wands S. I. // Mater Soi and Eng. A. 1988. № 111. P. 201 – 210.
11. Bliss E.S., Milat D., Bradbury R.A. // Appl. Opt. 1973. Vol. 12. P.677.

12. Гапоненко Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Мн.: Белорусская наука, 2003. 136 с.
13. Лыньков Л.М., Прищепка С.Л., Соловьев В.В., Цейгер Е.Н. Структура, текстура и старение тонких пленок  $ZrO_2$  // Физика твердого тела. 1991. Т. 33. № 1. С. 19-24.
14. Буферные слои диоксида циркония на кремниевых подложках / В.Н.Алфеев, В.П.Глыбин, В.И.Захаров и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т.16. Вып. 4. С. 19-23.
15. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: Химия, 1972. 198 с.
16. Sakurai S., Watabe S., Morio A. // Rev. Electr. Commun. Lab. 1963. Vol. 11. N178.
17. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Молодечкина Т.В. Термообработка алкоксидов на различных подложках // Материалы II МНТК "Проблемы проектирования и производства РЭС". Новополоцк, 2002.
18. Молодечкина Т.В., Белятко Д.П., Борботько Т.В., Власова Г.И. Формирование покрытий диоксида титана секундным термическим отжигом // Изв. Белорус. инж. акад. 2001. №1(11)/3. Нарочь.
19. Лыньков Л.М., Карелин Ю.К., Цейгер Е.Н. Буферные слои анодных пленок диоксида циркония на кремниевых подложках // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 16. С. 40-45.
20. Лыньков Л.М., Молодечкина Т.В., Глыбин В.П. Исследование процессов термолитиза алкоксидных производных Ti(IV) // Материалы II МНТК "Проблемы проектирования и производства РЭС". Новополоцк, 2002.
21. Молодечкина Т.В., Глыбин В.П. Исследование процесса термолитиза пленкообразующих дихлородиэтилата и дихлородибутилата Ti (IV) // Докл. БГУИР. 2003. Т. 2. С.108-118.
22. Лыньков Л.М., Цейгер Е.Н., Соловьев В.В. Получение тонких пленок диоксида циркония с использованием импульсного фотонного отжига // Материалы межотрасл. науч.-техн. семинара "Современная технология получения материалов и элементов высокотемпературных сверхпроводниковых микросхем". М.: НТЦ "Информтехника". 1990. С. 176 – 178.
23. Пат. РФ № 2035084. Способ создания буферных слоев диоксида циркония / Л.М.Лыньков, И.Н.Крахотко, А.И.Гуров, В.В.Соловьев.
24. Лыньков Л.М., Глыбин В.П., Молодечкина Т.В., Борботько Т.В., Куневич Г.Г. Буферные слои диоксида титана на кремниевых подложках // Новые технологии изготовления многокристалльных модулей: Материалы докл. МНТК. Мн.:БГУИР. 2002. С. 102-103.
25. Петров Н.П. Формирование тонких пленок диоксида циркония методом анодирования, его свойства и применение в элементах микросхем. Мн.:БГУИР, 1998.
26. Лыньков Л.М., Богуш В.А., Белятко Д.П., Борботько Т.В., Молодечкина Т.В. Применение секундного термического отжига для формирования защитных покрытий диоксида титана // Тр. МНПК. Гомель, 2001.
27. Deshkovskaya A., Yanishevskii V., Gritsai S., Lynkov L., Skornyakov I., Soloviev V. Ion synthesis on glasses // Abstracts 8 Inter. Conf. IBMM 92 Heidelberg. Germ. 1992. P. 246.
28. Лыньков Л.М., Молодечкина Т.В., Борботько Т.В. Использование импульсной термообработки алкоксидсоединений Zr(IV) и Ti (IV) для формирования защитных покрытий на поверхности утилизируемых твердотельных материалов // Материалы МНТК "Техника и технология защиты окружающей среды". 23-25 окт. 2002г. Мн. С. 111-113.
29. Троян Ф.Д., Хасин В.М., Пугач А.И. Герметизация электронной аппаратуры. М., 2001. 108 с.
30. Молодечкина Т.В., Мильто П.В. Герметизация интегральных датчиков давления с использованием секундного термического отжига // Материалы II МНТК "Медэлектроника - 2003". С.136 - 138.