

## Измерение микроколичеств титана на развитой поверхности кремния с помощью ячеек на основе перфторированных протонпроводящих мембран

© С.Е. Никитин,<sup>1</sup> Е.И. Теруков,<sup>1</sup> О.И. Коньков,<sup>1</sup> А.В. Бобыль,<sup>1</sup> С.В. Тимофеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

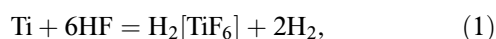
<sup>2</sup> ОАО „Пластполимер“,  
195197 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: nikitin@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 23 августа 2012 г.)

Исследована методика измерения микроколичеств титана, находящегося на развитой поверхности кремния. Методика основана на растворении тонких слоев Ti в водных растворах фтористоводородной кислоты с последующим анализом полученных растворов с помощью потенциометрических ячеек на основе перфторированных протонпроводящих мембран. Показана возможность количественного определения не менее  $5 \cdot 10^{-7}$  mol титана на поверхности кремния.

### Введение

Структуры Si–Ti широко используются в электронной технике. Тонкие слои титана и его силицидов широко применяются в качестве соединительных линий и контактных площадок в микроэлектронных устройствах. Такие структуры формируются путем осаждения титана на кремний с последующим отжигом для получения слоев TiSi<sub>2</sub> [1]. Перспективным также является использование наноструктурированного TiSi<sub>2</sub> в качестве фотокатализатора [2]. В этом случае осаждение титана и формирование TiSi<sub>2</sub> происходит на сложных поверхностях. В связи с этим существует необходимость определения микроколичеств Ti на развитых поверхностях кремния. Интерференционные способы измерения толщин пленок, а следовательно и количества вещества, требуют гладких поверхностей и мало пригодны, поскольку Ti и TiSi<sub>2</sub> обладают металлическими свойствами. Резонансно-частотная методика неприменима в случае осаждения пленок титана методами химического парафазного осаждения (CVD). Электронно-микроскопические способы определения толщин пленок на шероховатых поверхностях также наталкиваются на трудности, о чем подробно будет сказано далее. Альтернативой этим способам может быть методика, основанная на растворении осажденного титана в растворе HF с последующим анализом полученного раствора в специальной потенциометрической ячейке. В основе методики лежит то обстоятельство, что кремний нерастворим в плавиковой кислоте, в то время как титан быстро растворяется даже в разбавленных водных растворах этой кислоты. Растворение Ti происходит по реакции:



а кремний, нерастворимый в HF, остается в твердой фазе. В результате в растворе изменяются концентрации

ионов F<sup>-</sup> и H<sup>+</sup>, а также появляются ионы [TiF<sub>6</sub>]<sup>-2</sup>. По изменению концентрации любого из этих ионов в принципе можно оценивать количество молей участвующего в этой реакции титана. В настоящее время известны сенсоры для измерения концентраций ионов F<sup>-</sup> и H<sup>+</sup>. К ним относятся электроды для измерения концентрации ионов F<sup>-</sup> на основе LaF<sub>3</sub>, а также стеклянные электроды для измерения концентрации ионов H<sup>+</sup>. Электроды на основе LaF<sub>3</sub> для измерения концентрации ионов F<sup>-</sup> могут использоваться при концентрации ионов H<sup>+</sup> не более  $3.1 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Остается возможность измерения количества титана по изменению концентрации ионов H<sup>+</sup> в результате реакции (1). Однако стеклянные электроды невозможно использовать для измерения концентрации ионов H<sup>+</sup> в растворах фтористоводородной кислоты. Измерение концентрации ионов H<sup>+</sup> и, следовательно, количества растворенного титана производилось в двухкамерных потенциометрических ячейках, где в качестве сенсоров использовались мембранно-электродные блоки на основе перфторированных протонпроводящих мембран [3]. Мембранно-электродные блоки (МЭБ) были изготовлены из перфторированных протонпроводящих мембран МФ-4СК, на обе стороны которых наносились пористые слои платины [4]. Выбор сенсора связан с тем, что МЭБ на основе мембран МФ-4СК обладают высокой протонной проводимостью, химической устойчивостью в водных растворах HF и хорошими прочностными свойствами, что позволяет осуществить герметизацию измерительной ячейки. Если в камеры ячейки, разделенные МЭБ, поместить два водных раствора с разной концентрацией ионов H<sup>+</sup>, на электродах этой ячейки возникнет ЭДС. Возникновение ЭДС обусловлено преимущественно протонной проводимостью мембраны. Возникающая ЭДС останавливает поток протонов через мембрану из раствора с большей концентраци-

ей протонов в раствор с их меньшей концентрацией. В связи с этим положительный потенциал накапливается на электроде, контактирующем с раствором с меньшей концентрацией протонов. Значение ЭДС определяется соотношением концентраций протонов в камерах ячейки. Величину концентрационной ЭДС можно оценить по формуле Нернста для разбавленных растворов

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_2}{C_1}, \quad (2)$$

где  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура, К,  $z$  — заряд иона водорода  $\text{H}^+$ ,  $F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1}$  — постоянная Фарадея,  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации протонов в растворах ( $\text{mol/dm}^3$ ).

При  $T = 298 \text{ K}$  и соотношении концентраций ионов  $\text{H}^+$   $C_2/C_1 = 2$  расчетное значение ЭДС составляет  $17.7 \text{ mV}$ .

Экспериментальная потенциометрическая ячейка представляла собой две фторопластовые камеры объемом  $1 \text{ cm}^3$ , между которыми был герметично зажат МЭБ, представлявший собой ленту длиной  $10$  и шириной  $2 \text{ cm}$ . Толщина мембраны составляла около  $200 \mu\text{m}$ , толщина платиновых электродов слоев составляла  $\approx 5 \mu\text{m}$ . Каждая из камер была снабжена устройством для перемешивания растворов. Напряжение снималось с электродов МЭБ.

Работоспособность и чувствительность этой методики исследованы в работе [5], где измерена зависимость ЭДС, возникающая в ячейке, в камерах которой находились водные растворы с различными концентрациями  $\text{HF}$ . Концентрация одного из растворов  $C_1$  была точно известна и не изменялась во всех измерениях. Этот раствор использовался в качестве раствора сравнения (РС). Концентрация второго раствора  $C_2$  варьировалась в интервале от  $C_2 = 1.4C_1$  до  $C_2 \approx 10^2 C_1$ . При небольших разностях концентраций ( $C_2/C_1 \leq 5$ ) экспериментальное значение ЭДС согласуется с расчетом по формуле (2). При большей разности концентраций измеренное значение ЭДС меньше расчетного. При разности концентраций более чем в  $100$  раз электродная функция сенсора исчезает. Различия между измеренными и вычисленными по формуле Нернста значениями ЭДС связаны с необменным поглощением соответствующего электролита и диффузией электролита через мембрану [6,7]. Отметим, что с увеличением концентрации степень диссоциации  $\text{HF}$  уменьшается [8], что также приводит к различию между экспериментальным и расчетным значениями ЭДС.

Поскольку в результате реакции (1) меняется концентрация ионов  $\text{H}^+$ , можно построить калибровочную зависимость ЭДС от количества  $\text{Ti}$ , прореагировавшего в ходе этой реакции. Для этого готовился набор образцов с известным количеством осажденного титана.

## Приготовление образцов, электронно-микроскопическое исследование их поверхности и определение микроколичества титана на шероховатой поверхности кремния

Для приготовления образцов с известными количествами  $\text{Ti}$  использовались стандартные полированные пластины кремния с размерами  $5 \times 5 \text{ cm}$ , на которые методом магнетронного распыления осаждался титан. Режим напыления титана на полированные пластины был следующий: напряжение разряда —  $600 \text{ V}$ , ток разряда —  $200 \text{ mA}$ , магнитное поле на поверхности мишени  $0.1 \text{ T}$ , давление аргона в камере —  $1.33 \text{ Pa}$ , время напыления  $10 \text{ min}$ . Измерение толщины осажденного слоя титана и исследование морфологии поверхности образцов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) JSM 7001F при напряжении  $2\text{--}5 \text{ kV}$  с разрешением  $3\text{--}5 \text{ nm}$ . Прибор оснащен энергодисперсионным полупроводниковым спектрометром (EDS) для микрорентгеноспектрального анализа по всем элементам, начиная с бора. Анализ элементного состава поверхностей проводился при ускоряющем напряжении  $15 \text{ kV}$ . Элементный состав определялся штатной программой микроскопа, использующей внутренний приборный эталон. Микроизображение скола такого образца показано на рис. 1. Толщина слоя титана составляла  $300 \pm 15 \text{ nm}$ . Из рисунка видно, что определение толщины пленок титана на полированных поверхностях не представляет проблем. Отметим, что пленки, полученные методом магнетронного распыления на гладкой поверхности, по своей плотности приближаются к объемным образцам. Поэтому количество молей титана  $N$ , содержащегося в этих образцах, можно достаточно

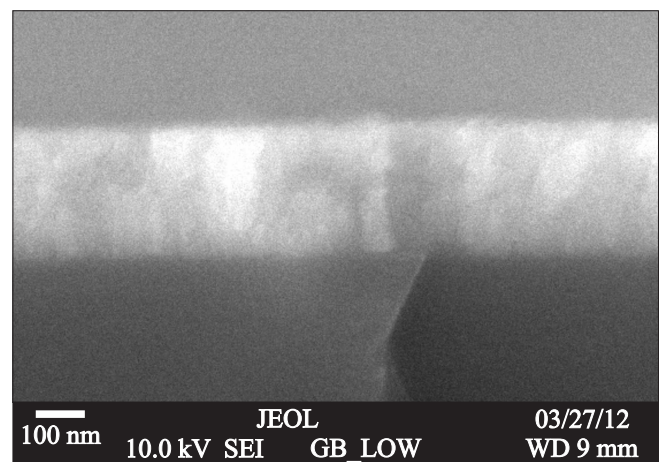
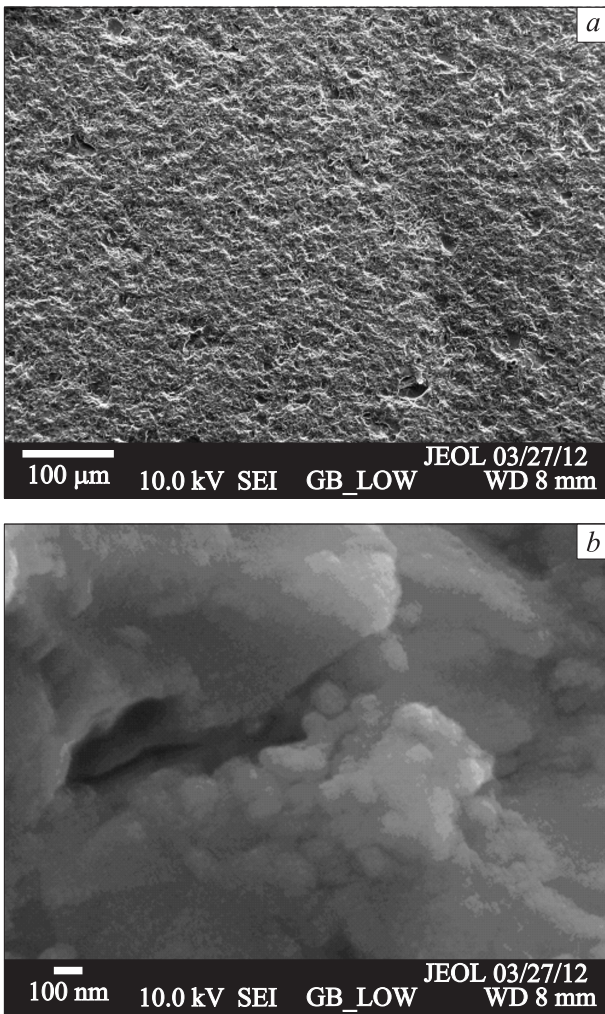


Рис. 1. SEM-изображение скола полированной пластины кремния с осажденным титаном. Темная область — кремний, светлая — титан.



**Рис. 2.** SEM-изображение шероховатой поверхности кремния и осажденным на нее титаном. Темные области — кремний, более светлые — титан. Масштаб на *b* уменьшен в 250 раз по сравнению с *a*.

точно подсчитать по формуле

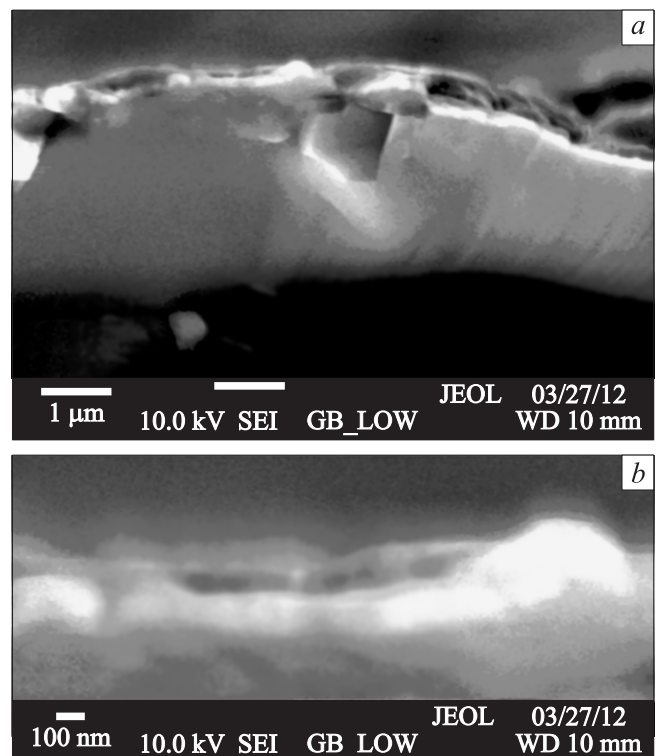
$$N = \frac{Sdp}{A}, \quad (3)$$

где  $S$  — площадь, занимаемая пленкой,  $A$  — атомная масса Ti,  $d$  — толщина пленки,  $\rho$  — плотность титана. Из этой пластины вырезали 10 образцов с площадью  $S$  от 0.08 до 1.1 см<sup>2</sup>. В соответствии с расчетом по формуле (2) в этих образцах содержалось от  $\sim 0.225 \cdot 10^{-6}$  до  $2.81 \cdot 10^{-6}$  mol титана. Таким образом, был приготовлен набор образцов с достаточно точно известными микроколичествами титана.

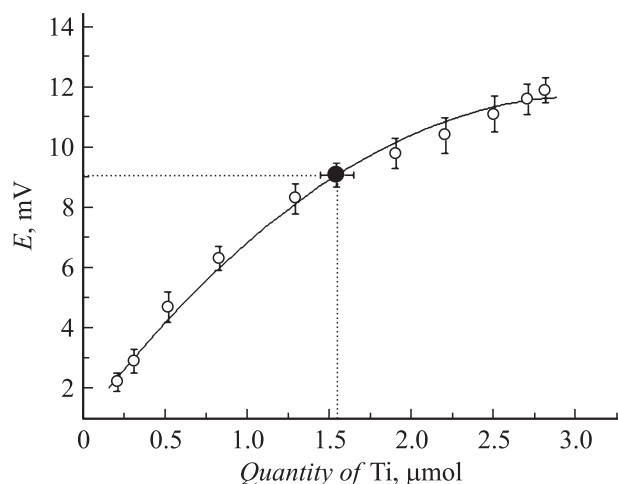
Методом магнетронного распыления титан также осаждался на кремниевую пластину с шероховатой поверхностью, видимая площадь которой составляла  $0.7 \times 2$  см. Морфология поверхности такой пластины показана на рис. 2. Условия осаждения титана на поверхность кремния отличались от режимов осаждения на полированные пластины кремния (напряжение разряда — 550 V, ток разряда — 170 mA, давление аргона в

камере — 1.73 Pa, магнитное поле на поверхности мишени 0.1 T, время напыления 8 min). Кроме того, подложка была наклонена к плоскости мишени под небольшим углом ( $\sim 10^\circ$ ), что создавало дополнительную неоднородность осажденного слоя титана. На рис. 3 показан скол пластины кремния с шероховатой поверхностью с осажденным на нее титаном. Очевидно, что слой титана, осажденный на шероховатую поверхность, неоднороден по толщине и имеет многочисленные микропустоты, что не позволяет пользоваться формулой (2) для определения количества осажденного титана. Этот образец в дальнейшем использовался для определения микроколичества титана на развитой поверхности кремния.

Для получения градуировочной зависимости ЭДС от растворенного количества титана образцы с точно известными количествами титана обрабатывались в водном растворе плавиковой кислоты с точно известной концентрацией HF (растворе сравнения — РС). Для заметного изменения концентрации ионов H<sup>+</sup> необходимо, чтобы количество молей HF, участвующих в реакции (1), было сопоставимым с микроколичеством Ti, содержавшегося в пленке. Чтобы избежать трудностей, возникающих при работе с микрообъемами, использовались разбавленные растворы фтористоводородной кислоты ( $C_{\text{HF}} = 2.25 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>). Для обработки образцов использовались растворы объемом 1 см<sup>3</sup>. Для гарантированного растворения титана количество фтористоводородной кислоты в исходном растворе должно



**Рис. 3.** SEM-изображение скола пластины кремния с шероховатой поверхностью и осажденным на нее титаном. Темные области — кремний, светлые — титан. Масштаб на *b* уменьшен в 50 раз по сравнению с *a*.



**Рис. 4.** Зависимость ЭДС в потенциометрической ячейке от количества растворенного титана, [o] — значения ЭДС, полученные при растворении точно известных микроколичеств титана, [—] — градуировочная кривая (аппроксимация),  $\bullet$  — определение количества титана на развитой поверхности кремния по измеренному значению ЭДС; I — разброс экспериментальных данных.

быть больше, чем требуется в соответствии с реакцией (1). В  $1\text{ cm}^3$  водного раствора HF с концентрацией  $2.25 \cdot 10^{-2}\text{ mol/dm}^3$  содержится  $2.25 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$  HF, что в 1.33 раза больше количества HF, необходимого для растворения максимального количества Ti ( $2.81 \cdot 10^{-6}\text{ mol}$ ). Исходный раствор HF с концентрацией  $2.25 \cdot 10^{-2}\text{ mol/dm}^3$  объемом  $1\text{ cm}^3$  использовался в качестве РС. Образцы обрабатывались в РС до полного растворения Ti. Полученные растворы помещались в потенциометрическую ячейку, где проводилось измерение ЭДС. Время полного растворения титана определялось путем измерения ЭДС, возникающей в потенциометрической ячейке в зависимости от времени обработки образца в РС. Эта зависимость имеет два участка: первый — участок нарастания ЭДС, второй — участок, на котором ЭДС не зависит от времени. На первом участке происходит растворение титана. На втором участке ЭДС стационарна, так как реакция (1) завершена, и состав раствора не меняется. Определялось время  $t_0$  перехода ко второму участку, и это время увеличивали в 2 раза. По истечении времени  $2t_0$  процесс растворения титана гарантированно завершен. Времена  $t_0$  составляли 3–4 h. На рис. 4 показана зависимость ЭДС, возникавшей в измерительной ячейке в зависимости от количества растворенного титана (светлые кружки). Из этой зависимости видно, что с помощью этой методики возможно количественное определение не менее  $5 \cdot 10^{-7}\text{ mol}$  титана. По экспериментальным данным строилась аппроксимирующая кривая (полиномиальная аппроксимация методом наименьших квадратов). Эта кривая использовалась в качестве градуировочной зависимости. Далее производилось измерение количества титана, осажденного на развитую поверхность кремния. Для этого этот образец помещался в измерительную

ячейку, обрабатывался в РС по приведенной выше методике и измерялась ЭДС, возникавшая в потенциометрической ячейке. Величина ЭДС после полного растворения титана составляла  $9.1 \pm 0.4\text{ mV}$ . По градуировочной зависимости определялось микроколичество титана на развитой поверхности кремния — рис. 4 (пунктирные прямые и черный кружок на графике). На рис. 4 показан также экспериментальный разброс значений ЭДС и соответствующий разброс определяемого количества титана на развитой поверхности кремния. Количество титана, осажденного на развитую поверхность кремния, составляло  $\sim (1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}\text{ mol}$ .

Отметим, что, несмотря на большой расход фтористоводородной кислоты в ходе реакции (1), знак ЭДС соответствует увеличению концентрации ионов  $\text{H}^+$  при растворении Ti, по сравнению с РС. Это можно объяснить тем, что исходный РС содержит только фтористоводородную кислоту HF, имеющую малую константу диссоциации ( $K \approx 6.8 \cdot 10^{-4}$ ). Оценочные расчеты, основанные на элементарной теории электролитической диссоциации [8] показывают, что в  $1\text{ cm}^3$  исходного РС содержится  $\sim 3.91 \cdot 10^{-6}\text{ mol}$  ионов  $\text{H}^+$ . При растворении титана в результате реакции (1) образуется комплексная кислота  $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$ , которая в водном растворе диссоциирует практически полностью, т.е. каждая образовавшаяся молекула  $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$  отщепляет в раствор два иона  $\text{H}^+$ . Следовательно, в соответствии с реакцией (1) при растворении  $2.81 \cdot 10^{-6}\text{ mol}$  Ti в растворе дополнительно появляется  $5.62 \cdot 10^{-6}\text{ mol}$  ионов  $\text{H}^+$ , что превышает начальное количество ионов  $\text{H}^+$ . Если учесть вклад от ионов  $\text{H}^+$ , образующихся в результате диссоциации остатка фтористоводородной кислоты, то концентрация ионов  $\text{H}^+$  увеличивается приблизительно в 1.75–1.8 раза по сравнению с начальной. Эти расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке гранта ГК 16.526.12.6017.

## Список литературы

- [1] Мьюарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986, 176 с.
- [2] Ritterskamp P, Kuklya A, Wutskamp M.-A., Kerpen K., Weidenthaler C., Demuth M. // J. Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 4641. P. 7770–7774.
- [3] Иванчев С.С., Мякин С.В. // Успехи химии. 2010 Т. 79. № 2. С. 117–134.
- [4] Bessarabov D., Sanderson R. // J. Membrane Sci. 2004. Vol. 244. N 1–2. P. 69–76
- [5] Никитин С.Е., Теруков Е.И., Тимофеев С.В., Манабеев Н.К. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 132–134.
- [6] Berezina N.P., Gnusin N.P., Dyomina O.A., Timofeev S.V. // J. Membrane Sci. 1994. Vol. 86. P. 207–229.
- [7] Демина О.А., Березина Н.П., Анникова Л.А., Демин А.В., Тимофеев С.В. // Сер. Критические технологии. Мембраны. 2007. № 3 (35). С. 11–17.
- [8] Крешков А.П. // Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970. С. 46–47.