

06

## Химическое газофазное осаждение тонких пленок оксида алюминия с использованием изопропилата алюминия в качестве прекурсора

© А.С. Митулинский, А.В. Гайдайчук, С.П. Зенкин, С.А. Линник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
E-mail: mitulinsky@tpu.ru

Поступило в Редакцию 26 февраля 2025 г.

В окончательной редакции 3 апреля 2025 г.

Принято к публикации 10 апреля 2025 г.

Исследован процесс химического газофазного осаждения тонких пленок оксида алюминия с использованием изопропилата алюминия в качестве прекурсора. Определены параметры осаждения, обеспечивающие высокую скорость роста покрытия (до  $\sim 0.94 \mu\text{m}/\text{min}$ ). Установлено, что полученные покрытия имеют аморфную структуру, а их последующий отжиг при  $1200^\circ\text{C}$  приводит к кристаллизации с формированием фаз  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что использование изопропилата алюминия позволяет получать покрытия высокой чистоты при относительно низких температурах осаждения.

**Ключевые слова:** химическое газофазное осаждение, тонкие пленки, оксид алюминия, термостойкость, термобарьерные покрытия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.13.60705.20296

Функциональные покрытия на основе оксида алюминия применяются для решения различных задач: в качестве защитных покрытий для повышения износостойкости изделий, для защиты от коррозии, в качестве термобарьерных и диэлектрических покрытий [1]. На данный момент разработан ряд подходов, позволяющих наносить тонкопленочные покрытия на основе оксида алюминия, среди которых методы как физического (PVD), так и химического (CVD) газофазного осаждения [1,2]. Методы химического осаждения получили наибольшее распространение, поскольку позволяют достигать высоких скоростей роста, контролируемой структуры и фазового состава осаждаемых покрытий.

Классическими считаются методы синтеза, использующие хлорид алюминия и триметилалюминий в качестве прекурсоров [3,4]. В первом случае осаждение осуществляется пиролизом хлорида алюминия водяным паром, возникающим при реакции сдвига фаз вода–газ из газовой смеси водорода и углекислого газа. Общая формула реакции выглядит следующим образом:



В случае с триметилалюминием осаждение покрытия осуществляется посредством гидролиза триметилалюминия водой:



Оба метода обладают рядом ограничений. В случае с  $\text{AlCl}_3$  выделение коррозионно-активного  $\text{HCl}$  в ходе реакции приводит к деградации реакторного оборудования, что вынуждает применять дорогостоящие материалы, такие как кварц или керамика. Также гигроскопичность  $\text{AlCl}_3$  и его гидролиз с выделением токсичных паров создают риски для персонала и требуют сложных систем

безопасности. Наиболее критичным ограничением являются высокие температурные условия процесса (выше  $800^\circ\text{C}$ ), которые ограничивают спектр подходящих подложек, а также провоцируют рост внутренних термических напряжений в покрытии, что может снижать его адгезию и долговечность. Применение триметилалюминия позволяет снизить температуру процесса, так как его температура разложения составляет  $332^\circ\text{C}$  [5], а использование плазменных методов активации дополнительно снижает температуру реакции до  $< 200^\circ\text{C}$ , что предотвращает деградацию термочувствительных подложек [6]. Однако сам  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  является пирофорным веществом, самовоспламеняющимся на воздухе, что требует строгих условий хранения и работы в инертной атмосфере. Более того, накопление углеродных примесей при недостаточной очистке газовой фазы и высокая стоимость прекурсора дополнительно осложняют масштабирование метода.

Таким образом, актуальной научной задачей представляется разработка методов осаждения, основанных на использовании альтернативных безопасных прекурсоров, позволяющих осаждавать оксид алюминия при относительно низких температурах. Одним из перспективных кандидатов для решения этой задачи является изопропилат алюминия  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ , который сочетает в себе преимущества металлоорганических прекурсоров, такие как низкая температура разложения и высокая чистота покрытий, и при этом лишен ряда недостатков, характерных для хлорида алюминия и триметилалюминия, является более стабильным, значительно менее токсичным и опасным в хранении и обращении. Целью настоящей работы является экспериментальная апробация подхода к синтезу тонкопленочных покрытий на основе оксида алюминия методом CVD с использованием

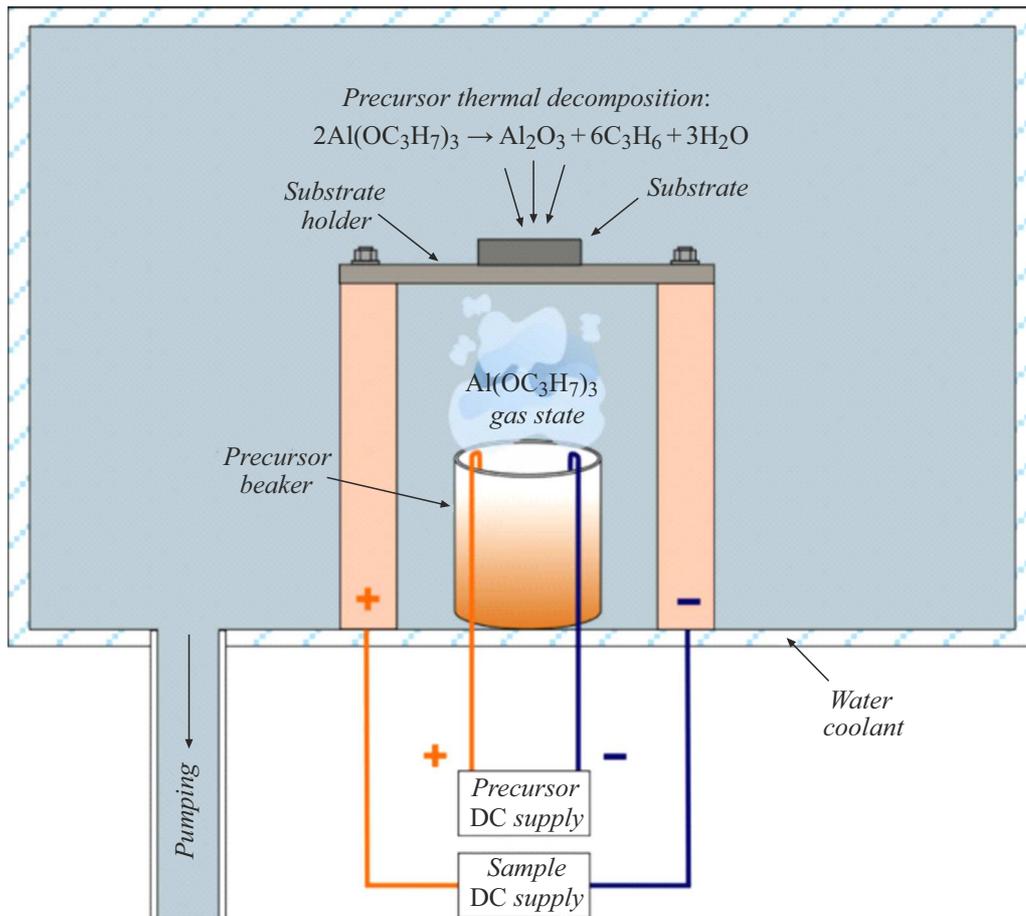
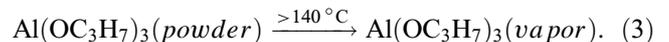


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по осаждению покрытий.

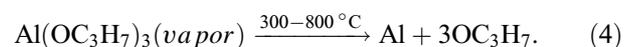
изопропилата алюминия в качестве прекурсора, а также структурная характеристика покрытий.

Синтез покрытий осуществлялся в специализированном CVD-реакторе, схема которого представлена на рис. 1. Камера реактора оборудована системой вакуумирования, давление в камере поддерживалось на уровне  $1-1.5 \cdot 10^{-1}$  Торр. Для предотвращения перегрева корпус камеры выполнен с двойными стенками, между которыми циркулирует охлаждающая вода. В качестве прекурсора использовался порошок изопропилата алюминия. Испарение прекурсора обеспечивалось нагревом вольфрамовой проволоки. Температура нагрева проволоки варьировалась в диапазоне  $130-200^\circ\text{C}$  (температура плавления изопропилата алюминия составляет  $112^\circ\text{C}$ , а температура кипения —  $140^\circ\text{C}$ ). Нагрев подложки осуществлялся с помощью танталового подложкодержателя; в ходе экспериментов температура подложки варьировалась в пределах  $300-800^\circ\text{C}$ . В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния с ориентацией  $\langle 100 \rangle$  (для инфракрасной фурье-спектроскопии) и сапфира с ориентацией  $\langle 0001 \rangle$ . Перед нанесением покрытий поверхность подложек подвергалась гидроабразивной обработке, обеспечивающей шероховатость  $R_a = 250 \pm 30$  nm.

Формирование пленки оксида алюминия в предлагаемом методе происходит за счет термохимического разложения прекурсора изопропилата алюминия. Важным фактором является взаимодействие продуктов разложения на поверхности подложки (в области нагреваемого подложкодержателя), что способствует наиболее эффективному осаждению материала. Сначала осуществляется нагрев прекурсора до точки кипения, что приводит к его переходу в газообразную фазу:



После парообразования прекурсор взаимодействует с горячей подложкой. На поверхности подложки изопропилат алюминия разлагается, разрывая ковалентные связи между атомом алюминия и изопропиловыми группами ( $\text{OC}_3\text{H}_7$ ):



Изопропиловые группы дегидратируются, образуя пропилен ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) и воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в газовой фазе:



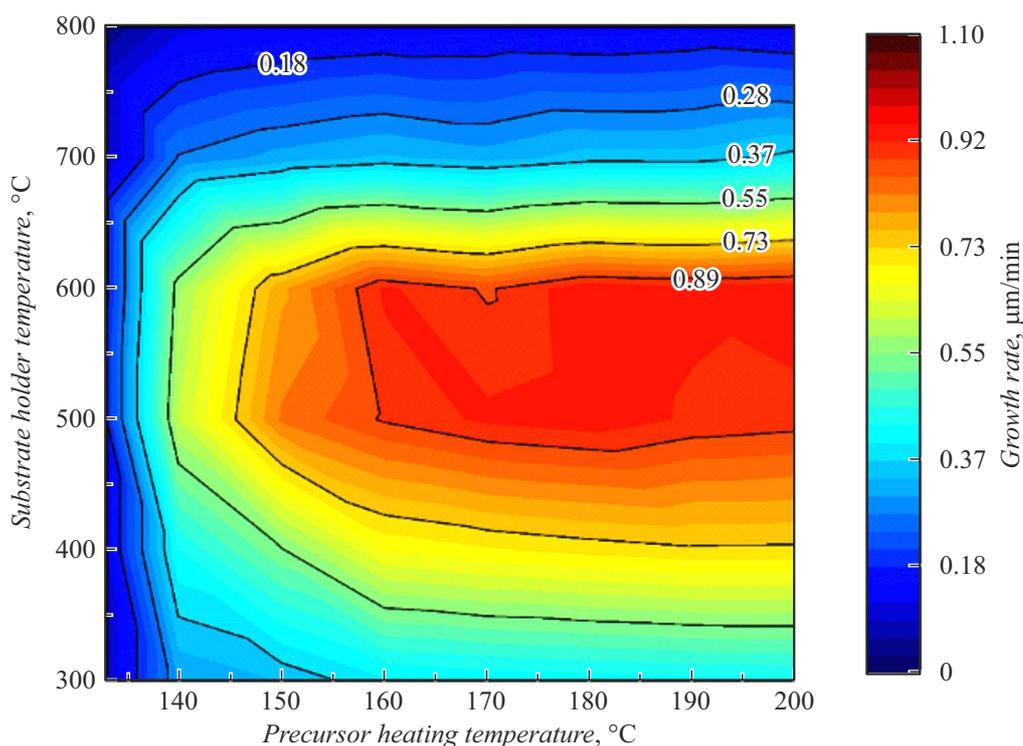
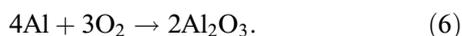
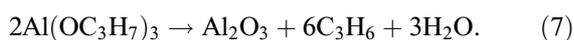


Рис. 2. Карта скоростей роста покрытий в зависимости от температуры прекурсора и подложкодержателя.

Атомы алюминия, оставшиеся на поверхности, реагируют с кислородом и образуют оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), который осаждается на подложке в виде покрытия:



Итоговая формула процесса выглядит следующим образом:



В работе применялись следующие аналитические методы: оптическая микроскопия (Axio Imager.A2m, ZEISS), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (JEM-2100F, JEOL), инфракрасная фурье-спектроскопия (Nicolet 5700, Thermo Electron), рентгеноструктурный анализ в режиме скользящего пучка с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения (XRD 6000, Shimadzu). Для отжига образцов применялась муфельная печь (ПМ-2ПТР, Plavka.Pro).

На рис. 2 представлена диаграмма скорости роста покрытий в зависимости от параметров осаждения.

Инициация процесса синтеза покрытия начинается при достижении температуры электронагревателя прекурсора  $\sim 140^\circ\text{C}$ . При повышении температуры нагревателя от 140 до  $160^\circ\text{C}$  наблюдается значительный рост скорости осаждения (в среднем на 43%). Так, при температуре подложки  $500^\circ\text{C}$  скорость осаждения увеличивается от  $\sim 0.61$  до  $\sim 0.89 \mu\text{m}/\text{min}$ . Это связано с более интенсивным обновлением активных радикалов прекурсора в реакционной зоне. Однако при дальнейшем

повышении температуры скорость осаждения выходит на плато, а рост температуры до  $200^\circ\text{C}$  приводит лишь к увеличению расхода прекурсора без существенного прироста скорости (в среднем 6%). Таким образом, оптимальная температура прекурсора составляет  $160^\circ\text{C}$ , что обеспечивает баланс между эффективностью осаждения и экономичностью процесса.

Температура подложки играет ключевую роль в кинетике осаждения. При температурах ниже  $400^\circ\text{C}$  скорость роста остается низкой из-за недостаточной энергии для эффективного разложения молекул прекурсора. Максимальная скорость осаждения (до  $\sim 0.94 \mu\text{m}/\text{min}$ ) наблюдается в диапазоне  $450\text{--}650^\circ\text{C}$ , где разложение прекурсора на поверхности подложки происходит наиболее интенсивно. Однако при превышении  $650^\circ\text{C}$  скорость роста снижается из-за десорбции активных компонентов и частичного разложения прекурсора в газовой фазе до достижения поверхности.

Таким образом, оптимальные условия для осаждения покрытия включают температуру нагрева прекурсора  $160^\circ\text{C}$  и температуру нагрева подложки в области  $450\text{--}650^\circ\text{C}$ . Эти параметры обеспечивают высокую скорость роста покрытия при минимальном расходе прекурсора и стабильности процесса.

Анализ синтезированных покрытий показал, что все полученные пленки имеют аморфную структуру. На ПЭМ-микрофотографии (рис. 3, а) наблюдается однородная пленка без признаков кристаллических включений или границ зерен. Отсутствие кристаллической

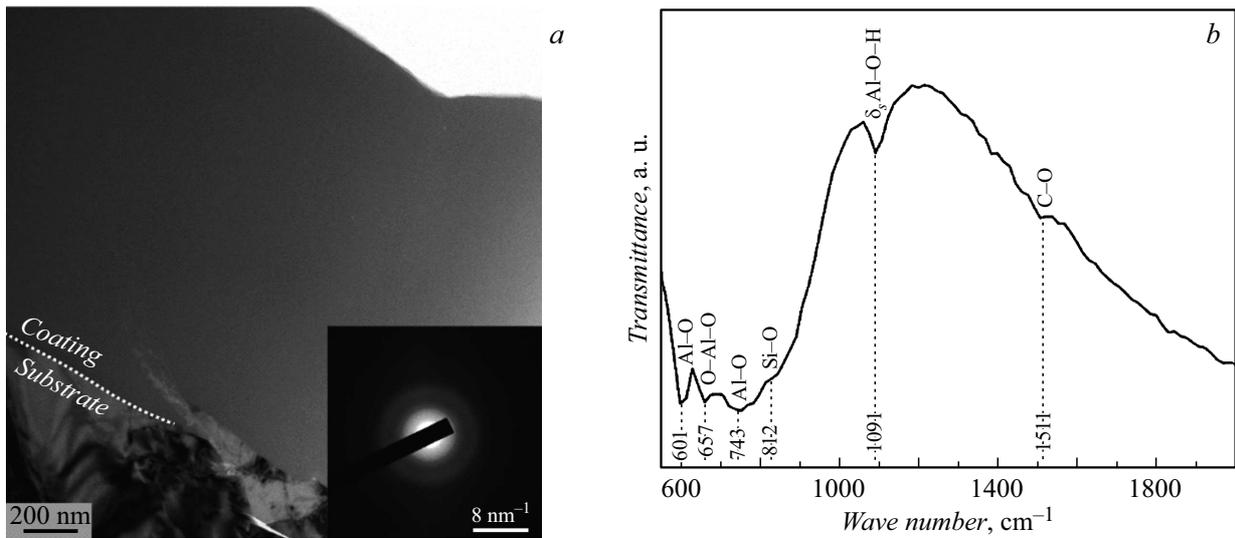


Рис. 3. *a* — ПЭМ-снимок поперечного сечения покрытия и микроэлектронграмма покрытия (на вставке), *b* — ИК-спектр пропускания покрытия.

структуры подтверждается методом электронной дифракции (SAED): на дифракционных картинах отсутствуют четкие кольца или точечные рефлексы, характерные для кристаллических фаз.

На рис. 3, *b* представлен инфракрасный спектр поглощения покрытий, осажденных на подложки из монокристаллического кремния. В области „отпечатков пальцев“ ( $< 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) идентифицированы полосы, соответствующие валентным колебаниям связей Al–O при волновых числах  $601$  и  $743 \text{ cm}^{-1}$ , что характерно для оксида алюминия [7]. Полоса при  $657 \text{ cm}^{-1}$  связана с деформационными колебаниями O–Al–O [8]. Наличие полосы при  $1091 \text{ cm}^{-1}$  указывает на  $\delta_s$  Al–O–H-моду, что может свидетельствовать о частичном гидроксировании поверхности [9]. Полоса при  $812 \text{ cm}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям Si–O [10], что указывает на взаимодействие кремниевой подложки с прекурсором и формирование тонкого поверхностного слоя оксида кремния. Дополнительная полоса в области  $1511 \text{ cm}^{-1}$  может быть связана с адсорбцией углеродсодержащих соединений на поверхности образца и формированием поверхностного слоя оксида кремния. Таким образом, результаты FTIR-анализа подтверждают, что осажденное покрытие состоит из оксида алюминия.

Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили аморфную природу синтезированных покрытий (рис. 4). Для оценки их способности к кристаллизации и возможности контроля фазового состава был проведен термический отжиг при  $1200^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха в течение часа. Это привело к формированию нескольких фаз оксида алюминия, включая  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд),  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11], что согласуется с известными данными о фазовых превращениях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при высоких температурах, где образование чистого корунда ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) требует длительного отжига. Полученные ре-

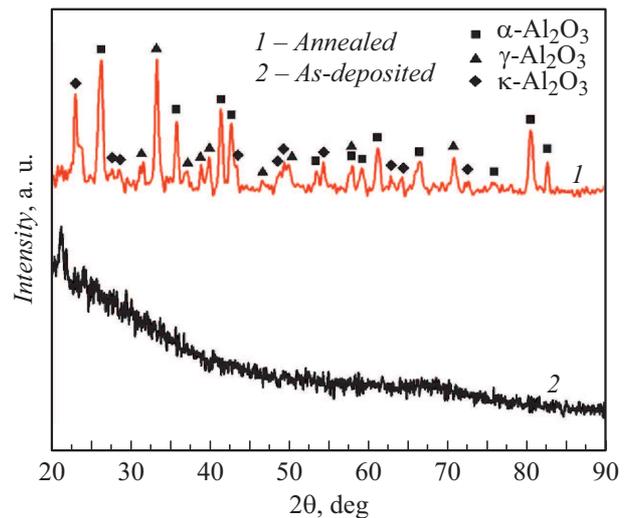


Рис. 4. Рентгеновские спектры исходного покрытия и после отжига.

зультаты подтверждают, что покрытия способны к кристаллизации при высокотемпературном отжиге. Однако прецизионный контроль фазового состава и кристалличности покрытий остается задачей для дальнейших комплексных исследований.

Таким образом, в настоящей работе был успешно апробирован подход к нанесению тонкопленочных покрытий оксида алюминия методом CVD с использованием изопропилата алюминия. В рамках исследования было показано, что предложенный метод позволяет достигать высокой скорости осаждения (до  $0.94 \mu\text{m}/\text{min}$ ), а формируемые покрытия обладают плотной и однородной структурой. Анализ покрытий подтвердил их аморфную природу, а термический отжиг при  $1200^\circ\text{C}$  привел

к фазовым превращениям и формированию  $\alpha$ -,  $\kappa$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, метод отличается относительной простотой реализации, что делает его перспективным для дальнейшего изучения и возможного масштабирования.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10069).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] F. Konstantiniuk, M. Tkadletz, C. Kainz, C. Czettel, N. Schalk, Surf. Coat. Technol., **410**, 126959 (2021). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.126959
- [2] V. Teixeira, A. Monteiro, J. Duarte, A. Portinha, Vacuum, **67** (3-4), 477 (2002). DOI: 10.1016/S0042-207X(02)00235-X
- [3] C.-S. Park, J.-G. Kim, J.S. Chun, J. Vac. Sci. Technol. A, **1** (4), 1820 (1983). DOI: 10.1116/1.572221
- [4] C. Lin, T. Tanaka, A. Nishiyama, T. Shiota, O. Sakurai, N. Wakiya, K. Shinozaki, K. Yasuda, J. Ceram. Soc. J., **127** (6), 443 (2019). DOI: 10.2109/jcersj2.18192
- [5] S. Yamashita, K. Watanuki, H. Ishii, Y. Shiba, M. Kitano, Y. Shirai, S. Sugawa, T. Ohmi, J. Electrochem. Soc., **158**, H93 (2011). DOI: 10.1149/1.3517080
- [6] P. Boryło, K. Lukaszewicz, M. Szindler, J. Kubacki, K. Balin, M. Basiaga, J. Szezewczko, Vacuum, **131**, 319 (2016). DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.07.013
- [7] W.L. Li, S.B. Tian, F. Zhu, Sci. World, **2013**, 838374 (2013). DOI: 10.1155/2013/838374
- [8] S. Carmona-Tellez, J. Guzman-Mendoza, M. Aguilar-Frutis, G. Alarcon-Flores, M. Garcia-Hipolito, M.A. Canseco, C. Falcony, J. Appl. Phys., **103** (3), 034105 (2008). DOI: 10.1063/1.2838467
- [9] C. Liu, K. Shih, Y. Gao, F. Li, L. Wei, J. Soils Sediments, **12** (5), 724 (2012). DOI: 10.1007/s11368-012-0506-0
- [10] B. Shi, L. Xie, B. Ma, Z. Zhou, B. Xu, L. Qu, Gels, **8** (11), 744 (2022). DOI: 10.3390/gels8110744
- [11] P. Souza Santos, H. Souza Santos, S.P. Toledo, Mater. Res., **3** (4), 104 (2000). DOI: 10.1590/S1516-1439200000400003