

Badania derywatograficzne i z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej cienkich warstw SnO_x wytworzonych metodą rozwirowania roztworów $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{IPA}$

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań derywatograficznych roztworów $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{IPA}$ używanych do wytwarzania cienkich sensorycznych warstw dwutlenku cyny. Istotnym etapem procesu formowania ostatecznych właściwości warstwy SnO_2 jest wygrzewanie w temperaturze do 1000°C żelowej warstwy pozostającej na podłożu po etapie rozwirowania. Przemiany, jakim podlega roztwór w trakcie procesu wirowania, a następnie wygrzewania mają decydujący wpływ na ostateczne właściwości warstwy. Przemiany, jakie zachodzą w strukturze warstwy SnO_2 porównywano z morfologią powierzchni warstwy badaną przy wykorzystaniu skaningowej mikroskopii elektronowej.

Abstract. This paper gives a result of the derivatographic investigation of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{IPA}$ solutions, which are used to production of tin dioxide thin sensoric films. The most important step in this process is forming the final properties of spinned SnO_2 gel layer during the annealing at a temperature to 1000°C . The transformations, which occur in the solution during the process of spinning and annealing, have a decisive influence on the final properties of the layer. Transformations taking place in the structure of the SnO_2 layer are in correlation with the surface morphology examined by scanning electron microscopy. (DTA and SEM investigations of SnO_x thin films prepared from $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{IPA}$ solutions by spin-coating method).

Słowa kluczowe: derywatografia, roztwory $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{IPA}$, rozwirowywanie, sensoryczne warstwy dwutlenku cyny.

Keywords: derivatographic method, solutions $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{IPA}$, spinning, sensoric layers of tin dioxide.

Wprowadzenie

Materiały tlenkowe są ważną grupą materiałów powszechnie wykorzystywanych w technologii struktur półprzewodnikowych. Tlenki takie jak: SiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , ITO, ZnO , TiO_2 , WO_3 ze względu na swoje unikalne własności są niezbędne w konstrukcji różnorodnych struktur półprzewodnikowych. Dwutlenek cyny SnO_2 (tindioxide, stannic oxide, tin(IV) oxide) jest jednym z istotniejszych materiałów tlenkowych wykorzystywanych w elektronice, przy czym można wyróżnić tu dwa podstawowe obszary zastosowań tego materiału – jako składnik przezroczystych elektrod w strukturach fotowoltaicznych oraz jako materiał sensoryczny w czujnikach gazów. Wytwarzanie cienkich warstw tlenkowych o kontrolowanej strukturze jest również możliwe przy wykorzystaniu powszechnie stosowanej w technologii struktur półprzewodnikowych techniki rozwirowywania (spin-coating). Informacje o zastosowaniu techniki rozwirowania do formowania nanowarstw dwutlenku cyny pojawiły się w pracach [1, 2]. Opisano w niej możliwość wytworzenia jednorodnych nanowarstw tlenku cyny, poprzez rozwirowanie specjalnie spreparowanego roztworu na bazie chlorku cyny i izopropanolu na krzemowym lub szklanym podłożu a następnie nadanie im pożądaných właściwości w procesie wygrzewania w różnych temperaturach w strumieniu przepływającego tlenu. W pracy przedstawiono wyniki własnych badań podjętych nad technologią wytwarzania cienkich sensorycznych warstw dwutlenku cyny otrzymywanych metodą rozwirowania mieszanin na bazie pięciowodnego chlorku cyny. Do tego celu wykorzystywano własne, spreparowane na potrzeby eksperymentu, roztwory. Roztwory te po nałożeniu (rozwirowaniu) na podłoże były następnie poddawane obróbce termicznej – wygrzewaniu do temperatury 1000°C [3, 4]. Wykonane badania derywatograficzne pozwoliły na uchwycenie przemian jakim podlega roztwór w trakcie procesu wirowania, a następnie wygrzewania. Przemiany te mają decydujący wpływ na ostateczne właściwości cienkiej sensorycznej warstwy SnO_2 .

Eksperyment

Badaniom derywatograficznym poddano roztwór o zawartości 1,0 M $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Do sporządzenia mieszaniny wykorzystano:

- pięciowodny chlorek cyny (IV), 98+% cz.d.a (extra pure) firmy ACROS ORGANICS,
- izopropanol (2-propanol) cz.d.a, firmy POCH.

Niezbędne ilości chlorku cyny odmierzone na wadze analitycznej typu AS310/C/2 firmy RADWAG o dokładności ($d=0,1\text{mg}$) i rozpuszczono w cylindrze miarowym wypełnionym określoną ilością izopropanolu. Uzyskaną próbkę poddano mieszanemu aż do całkowitego rozpuszczenia pięciowodnego chlorku cyny. Powstały roztwór był bezbarwny i nieprzeźroczysty. Próbkę stabilizowano przez 48 godzin w zamkniętym pojemniku w lodówce w temperaturze 8°C , a następnie poddano badaniom derywatograficznym.

Równoległe z badaniami derywatograficznymi spreparowane roztwory użyto do wytworzenia cienkich warstw SnO_2 . Zgodnie z procedurami przedstawionymi w pracach [1, 2] oraz własnymi doświadczeniami [3, 4] warstwę dwutlenku wytworzono wykonując następujące operacje technologiczne: przygotowano podłoża, nałożono roztwory na podłoża przy wykorzystaniu procedury rozwirowywania, formowano warstwy SnO_2 w procesie ich wygrzewania w strumieniu przepływającego tlenu. Do wytwarzania cienkich warstw dwutlenku cyny wykorzystano podłoża z polerowanego krzemu elektronicznego. Stosowano monokrystaliczne płytki krzemowe, wyciągane metodą Czochralskiego (CZ), o średnicy ($50,8 \pm 0,3$) mm i o grubości (280 ± 25) μm , typu P, domieszkowane borem (B) o orientacji (111) i rezystywności na poziomie ($1+20$) Ωcm produkcji ITME, Warszawa. Stosowano czyste podłoża z krzemu monokrystalicznego oraz podłoża pokryte warstwą termicznego dwutlenku krzemu. Warstwę dwutlenku krzemu wytwarzano na polerowanych podłożach krzemowych w procesie utleniania termicznego w komorowym piecu dyfuzyjnym PEO601 w temperaturze 1000°C w strumieniu tlenu $v_{\text{O}_2} = 2$ l/min w czasie 60 minut.

Przed procesem rozwirowywania roztworów płytki były poddawane procedurze oczyszczania. Stosowano dwie procedury oczyszczania: procedurę RCA oraz uproszczoną procedurę mycia podłoży krzemowych. W przypadku procedury RCA wykorzystywano kąpiel myjącą sporządzoną z wykorzystaniem: wodorotlenku amonu NH_4OH (25%) produkcji POCH, nadtlenu wodoru H_2O_2 (30%) prod. POCH oraz wody dejonizowanej o przewodności $< 0,07 \mu S$, wytwarzanej w demineralizatorze HLP10 firmy HYBROLAB bezpośrednio w laboratorium. W przypadku procedury uproszczonego mycia podłoży krzemowych wykorzystywano kąpiel myjącą sporządzoną z kwasu siarkowego H_2SO_4 (VI) 95% cz. firmy POCH, nadtlenu wodoru oraz kwasu fluorowodorowego HF 40% cz.d.a firmy POCH i wody dejonizowanej (demineralizowanej).

Wszystkie wykonane w ramach prac własnych cienkie warstwy SnO_2 nałożono przy wykorzystaniu wirówki Laurell Technologies WS-650MZ-23NPP. Roztwory nakładano wyłącznie na polerowaną stronę płytki. Parametry procesu rozwirowania przedstawiono w tabeli 1. Stwierdzono [3], że czas 10 sekund wystarcza aby uzyskać odpowiednio grubą i stabilną warstwę.

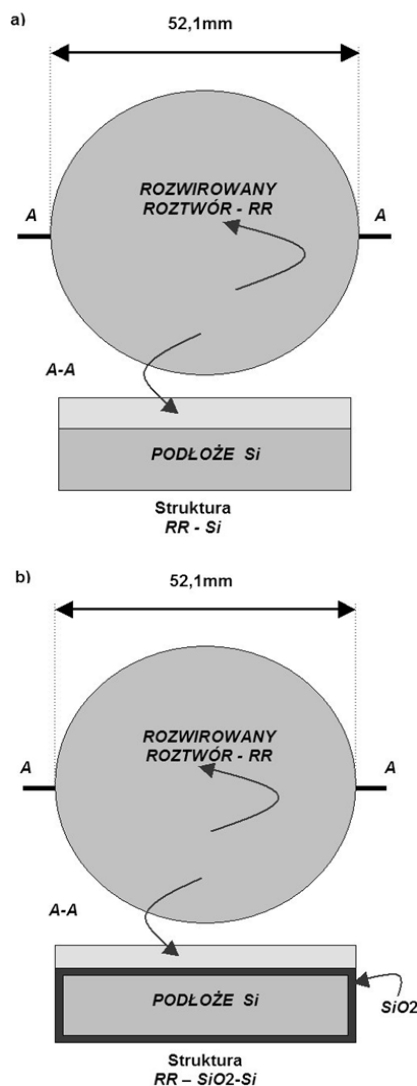
Tabela 1. Parametry procesu wirowania roztworów na podłożach krzemowych [3]

Prędkość obrotowa [obr/min]	600	1000	1800	2000
Czas dochodzenia do zał. obr. [s]	5	5	5	5
Czas wirowania [s]	10	10	10	10

Roztwory uwodnionego tetrachlorku cyny $SnCl_4 \cdot 5H_2O + IPA$ nakładano na czyste płytki krzemowej (Si) i płytki krzemowe z warstwą dwutlenku krzemu (SiO_2), co pozwoliło na formowanie struktur przedstawionych na rysunku 1.

Wysuszone wstępnie płytki niezwłocznie przenoszono do komory pieca, w której poddano je oddziaływaniu tlenu. W trakcie trwania tej operacji chlorek krzemu przekształcał się do postaci SnO_x ($x = 1 \div 2$) tworząc warstwę o pożądanych własnościach sensorycznych. Proces utleniania prowadzono w komorowym piecu dyfuzyjnym PEO601 firmy ATV Technologie GmbH. Piec wyposażony jest w komorę ze szkła kwarcowego, w której możliwa jest obróbka termiczna płytek krzemowych o średnicach do 75 mm. Instalacja gazowa umożliwia przepłukiwanie komory roboczej pieca kontrolowanym strumieniem gazów technologicznych, takich jak azot i tlen. W trakcie procesu utleniania warstw, naniesionych metodą rozwirowywania, utrzymywano przepływ tlenu przez komorę na poziomie $(0,5 \div 1) l/min$ ($(30 \div 60) l/h$). Wykorzystywany tlen poddawany był oczyszczaniu w oczyszczalniku PURIFIER Typ KB-12107 firmy COBRABID. Oczyszczalnik zapewniał możliwość osuszenia gazu i odfiltrowania zanieczyszczeń mechanicznych. Azot, użyty do przepłukiwania komory

roboczej pieca, w trakcie procesu chłodzenia, poddawany był oczyszczaniu (usuwanie resztkowej zawartości tlenu i wody) w oczyszczalniku typ UG-MI firmy UNIGAZ. Parametry procesu utleniania warstw naniesionych w procesie wirowania na podłoża krzemowe przedstawiono w tabeli 2.

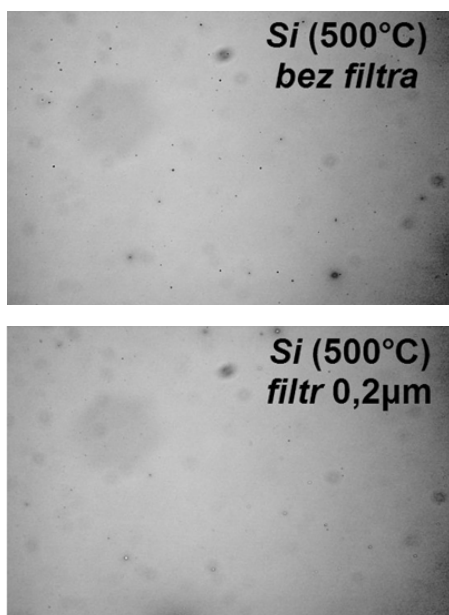


Rys. 1. Wygląd struktur formowanych poprzez rozwirowanie uwodnionego tetrachlorku cyny $SnCl_4 \cdot 5H_2O + IPA$ nakładanego na a) czyste płytki krzemowe (Si), b) płytki krzemowe z warstwą dwutlenku krzemu (SiO_2)

W celu wstępnej oceny jakości nałożonej warstwy na różnych etapach procesu wytwarzania wykonywano obserwacje struktur mikroskopem optycznym Axiolmager z cyfrową rejestracją obrazu. Przykładowe zdjęcia mikroskopowe powierzchni struktur po procesie utleniania, przedstawione poniżej, na rysunku 2.

Tabela 2. Parametry procesu utleniania cienkich warstw uformowanych na podłożach krzemowych, w procesie rozwirowania specjalnych roztworów na bazie $SnCl_4 \cdot 5H_2O$

	Wyrzwanie wstępne	Wyrzwanie zasadnicze	Chłodzenie
Temperatura	Narost temperatury z szybkością $10^\circ C/min$	$200^\circ C, 300^\circ C, 400^\circ C, 500^\circ C, 600^\circ C, 700^\circ C, 900^\circ C$	Do temperatury pokojowej $\sim 20^\circ C$
Czas	Zależny od wymaganej temperatury wygrzewania zasadniczego: (20÷ 90) min.	60 minut	Okolo 4÷6 godzin
Atmosfera	Tlen (O_2) – strumień o szybkości przepływu przez komorę: $v_{O_2}=(0,5 \div 1) l/min$	Tlen (O_2) – strumień o szybkości przepływu przez komorę: $v_{O_2}=(0,5 \div 1) l/min$	Azot (N_2) – strumień o szybkości przepływu przez komorę: $v_{O_2}=(0,5 \div 1) l/min$



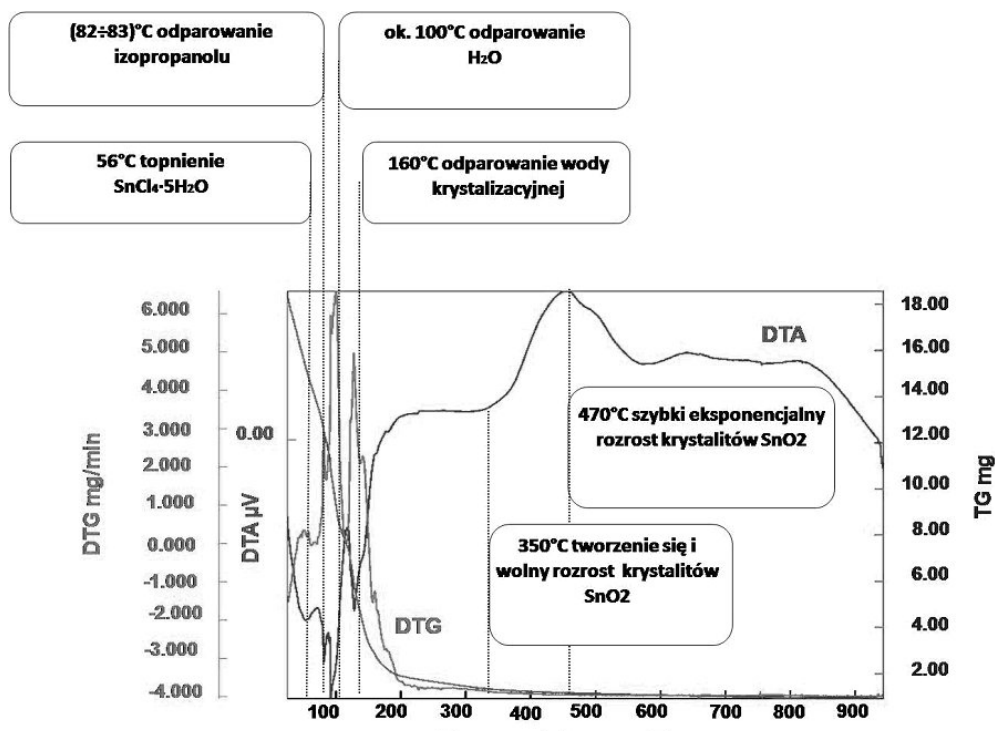
Rys. 2. Mikroskopowe obrazy powierzchni cienkiej warstwy dwutlenku cyny (SnO_2) uformowanej na polerowanym krzemie (Si). Roztwór $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{IPA}$ nakładano dwoma metodami: bezpośrednio (bez filtra) i przy wykorzystaniu zestawu filtracyjnego (filtr $0,2 \mu\text{m}$) Po rozwirowaniu roztworu płytki poddano procesowi utleniania w temperaturze 500°C . Szybkość narostu temperatury do poziomu $500^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}/\text{min}$

Wyniki badań

Badania derywatograficzne wykonano aparatem marki Termowaga SII TGA/DTA 7300 EXSTAR na Wydziale Inżynierii Biomedycznej w Katedrze Biosensorów i Przetwarzania Sygnałów Biomedycznych Politechniki Śląskiej. Badania prowadzono w atmosferze azotu przy stałej szybkości ogrzewania ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) w zakresie od 25°C do 950°C .

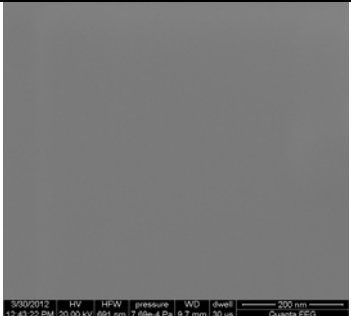
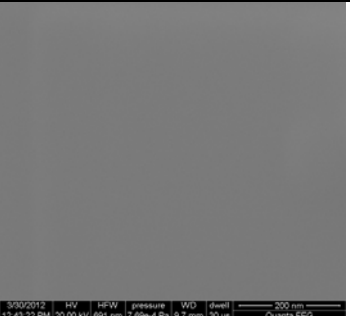
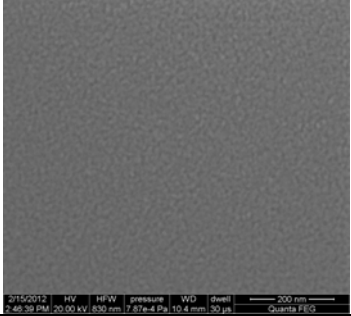
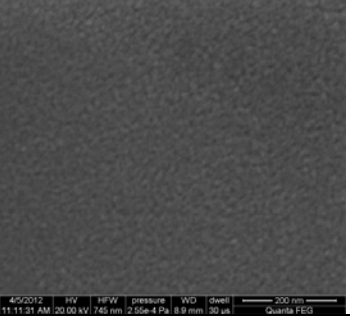
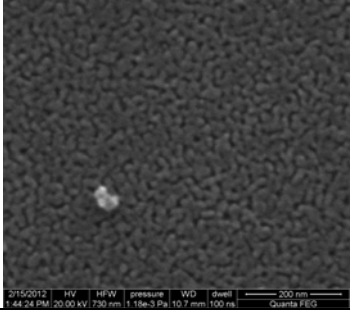
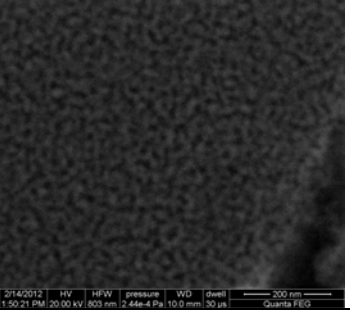
Z przebiegu krzywych TG, DTG oraz DTA wynika, że w wstępnej fazie wygrzewania w roztworze zachodzą, w niewielkim przedziale temperaturowym, dynamiczne procesy endotermiczne związane z topnieniem oraz odparowaniem. W przebiegu krzywej DTA można wyraźnie wyróżnić cztery minima, które można skorelować z procesem topnienia $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 56°C , odparowaniem izopropanolu w temperaturze ($82 \pm 83^\circ\text{C}$), odparowaniem wody w temperaturze około 100°C oraz prawdopodobnym procesem odparowania wody krystalizacyjnej w temperaturze 160°C . Po przekroczeniu temperatury wygrzewania na poziomie około 200°C właściwości uformowanej warstwy żelowej stabilizują się, co wyraźnie widać po drastycznym spadku szybkości ubytku masy badanej próbki. Po przekroczeniu temperatury 350°C rozpoczyna się powolny egzotermiczny proces przeformowywania wewnętrznej struktury próbki, co związane jest z tworzeniem się krystalitów SnO_2 . Kolejne, wyraźnie uchwytnie zmiany w wewnętrznej strukturze warstwy można zaobserwować po przekroczeniu temperatury na poziomie około 470°C . Zmiany te wywołane są najprawdopodobniej przez szybki, eksponencjalny rozrost krystalitów. Sugestię tę potwierdzają obserwacje, jakim poddano powierzchnię wytworzonych cienkich warstw SnO_2 . Wytworzone poprzez rozwirowywanie (*spin-coating*) a następnie utlenione warstwy poddano obserwacji przy wykorzystaniu mikroskopu elektronowego (SEM). Poniżej, w tabeli 3 przedstawiono porównanie morfologii powierzchni warstwy dwutlenku cyny (SnO_2) nałożonej na podłożu $\text{SiO}_2\text{-Si}$ oraz na podłożu Si i wygrzewanej w temperaturach: 200°C , 500°C i 700°C .

Z przedstawionego zestawienia wynika, że wyraźną strukturę warstwy można zaobserwować w temperaturach 500°C i 700°C . W temperaturze 200°C nie zaobserwowano żadnych wyróżnionych struktur w warstwie nałożonej na czysty krzem jak również na krzem pokryty cienką warstwą SiO_2 .



Rys. 3. Krzywe TG, DTG oraz DTA zarejestrowane przy badaniu roztworu $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{IPA}$ wygrzewanego w temperaturze do 900°C

Tabela 3. Porównanie morfologii powierzchni warstwy SnO₂ nałożonej poprzez wirowanie na podłożu SiO₂-Si oraz na podłożu Si i wygrzewanej w temperaturze: 200°C, 500°C i 700°C (zdjęcia wykonano w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Gliwicach)

Obrazy SEM powierzchni cienkiej warstwy SnO ₂			
Temp. utleniania	opis	struktura SnO ₂ -SiO ₂ - Si	struktura SnO ₂ - Si
200°C	Brak wyróżnionej struktury		
500°C	Pojawiają się krystality o wymiarach na poziomie 10 nm		
700°C	Krystality o wymiarach na poziomie 20 nm		

Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki badań derywatograficznych nad zjawiskami jakie towarzyszą wygrzewaniu specjalnych roztworów preparowanych do wytwarzania cienkich warstw dwutlenku cyny metodą rozwirowania. Wykonane badania pokazują, że najbardziej dynamiczne zmiany zachodzą w temperaturze do 200°C. Zmiany mają charakter przekształceń endotermicznych, takich jak topnienie w temperaturze 56°C, podstawowego składnika roztworu SnCl₄·5H₂O, odparowanie w temperaturze (82±83)°C izopropanolu pełniącego funkcję rozpuszczalnika, odparowanie w temperaturze 100°C wody, czy w końcu odparowanie wody krystalizacyjnej w temperaturze 160°C. Po wygrzaniu próbki do temperatury powyżej 200°C uzyskana pozostałość (żel) zachowuje się względnie stabilnie nie wykazując żadnych przemian aż do temperatury 350°C. W tej temperaturze, co potwierdzają obrazy SEM ukazujące morfologię formującej się warstwy SnO₂, zaczynają się tworzyć krystality SnO₂. Proces ten o charakterze egzotermicznym zaznacza się wyraźnie aż do temperatury na poziomie 470°C. Po przekroczeniu tej temperatury dalsze wygrzewanie wywołuje szybki, eksponencyjny rozrost krystalitów, który trwa aż do momentu gdy próbka osiąga temperaturę na poziomie 560°C i ponownie wyraźnie wzrost krystalitów przyspiesza po przekroczeniu temperatury 850°C.

Wykonane badania mogą być przydatne przy projektowaniu procedury wygrzewania rozwirowanych

roztworów na bazie SnCl₄·5H₂O mającej na celu uformowanie cienkich warstw SnO₂ o żądanej morfologii powierzchni.

LITERATURA

- [1] Rani S., Roy S.C., Bhatnagar M.C., Effect of Fe doping on the gas sensing properties of nano-crystalline SnO₂ thin films, *Sensors and Actuators B*, vol.122, (2007), 204-210
- [2] Bazargan S., Heining N.F., Pradhan D., Leung K.T., Controlled growth of mono disperse nanocrystallites in thin (IV) oxide nanofilms, *Crystal Growth & Design*, vol.11(1), (2011), 247-255
- [3] Waczyński K., Cienkie warstwy dwutlenku cyny w aspekcie zastosowań w mikroelektronice – monografia. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013
- [4] Izydorczyk W., Waczyński K., Izydorczyk J., Karasiński P., Mazurkiewicz J., Magnuski M., Uljanow J., Waczyńska-Niemiec N., Filipowski W., Electrical and optical properties of spin-coated SnO₂ nanofilms, *Material Science Poland*, vol. 32 no. 4, (2014), 729-736

Autorzy: dr inż. Krzysztof Waczyński, Politechnika Śląska, Instytut Elektroniki, ul. Akademicka 16, 44-100 Gliwice, E-mail: kwaczyński@polsl.pl; mgr inż. Natalia Waczyńska-Niemiec, Politechnika Śląska, Instytut Elektroniki, ul. Akademicka 16, 44-100 Gliwice; dr inż. Edyta Wróbel, Politechnika Śląska, Instytut Elektroniki, ul. Akademicka 16, 44-100 Gliwice; dr inż. Justyna Majewska, Politechnika Śląska, Katedra Biosensorów i Przetwarzania Sygnałów Biomedycznych, ul. Roosevelta 40-40a, 41-800 Zabrze; dr inż. Marcin Libera, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. Sowińskiego 5, 44-121 Gliwice.