

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Томильскайте В.А., Файбисович Е.С., Кузьмин Н.С.,

научный руководитель Салькова Е.А.

Сибирский Федеральный Университет

Институт Цветных Металлов и Материаловедения

Цель работы: исследование и разработка технологических режимов нанесения покрытий на основе диоксида кремния органических соединений высокой чистоты, синтезированного золь-гель методом, на кварцевые изделия.

ВВЕДЕНИЕ

Современная жизнь вплотную связана с электроникой. Её интенсивное развитие объясняется появлением новых полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

В полупроводниковой электронике в основном применяют Ge и Si. Важнейшая задача при производстве полупроводниковых материалов — обеспечение максимальной чистоты материала контейнера, в котором происходит их получение.

Плавленый и синтетический кварц обладают высокой химической стойкостью по отношению к переходу примесей из них в сохраняемые материалы, не взаимодействует с расплавом германия и кремния. Поэтому стал вопрос об эффективности использования контейнерных материалов на их основе. Основным недостатком является сложность удаления примесей во время производства таких контейнерных материалов. Для решения этой проблемы было предложено покрытие из диоксида кремния высокой чистоты, что является экономически выгодным. Для получения покрытия перспективными являются химические методы, позволяющие реализовать следующие преимущества: возможность широкого варьирования составов; отсутствие необходимости использования сложного вакуумного оборудования; легкость организации процесса в технологическом масштабе, возможность контроля любого этапа технологической цепи; возможность нанесения покрытий на материалы любой формы; создание организованных наноструктур. Основное назначение этих методов – расширение диапазона свойств пленочных материалов за счет изменения их структуры, химического состава и толщины.

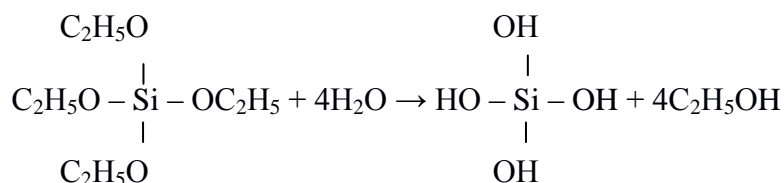
Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследование физико-химических процессов получения пленкообразующих растворов на основе диоксида кремния, синтезированного золь-гель методом с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС); этилсиликата (ЭТС – 40).
- освоение методики нанесения покрытий на кварцевые пластины;
- формирование углеродных покрытий на основе органических соединений.

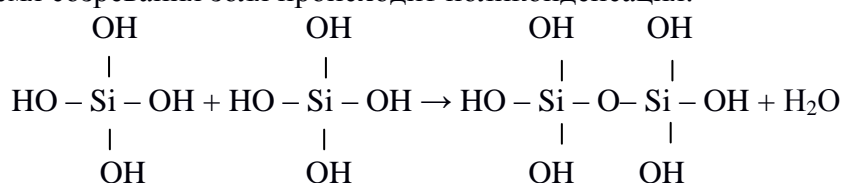
Особенности золь-гель процесса с использованием ТЭОС, ЭТС-40

Золь-гель метод по сравнению с традиционной схемой синтеза веществ обладает упрощенной технологией. Данный метод позволяет достичь высокой степени чистоты продуктов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат на её достижение.

Один из наиболее распространенных источников диоксида кремния, является этиловый эфир ортокремниевой кислоты, или сокращенно тетраэтоксисилан (ТЭОС). Для проведения реакции гидролиза тетраэтоксисилана используют воду. Если предположить, что реакция идет до конца, ее можно выразить следующим образом:



В процессе образовавшиеся молекулы гидроксила кремния ($\text{Si}(\text{OH})_4$) взаимодействуют между собой, превращаясь в олигомеры и образуя в растворе – золе, устойчивую неорганическую полимерную сетку, состоящую из связей $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si}\equiv$. Во время созревания золя происходит поликонденсация:



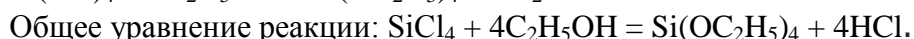
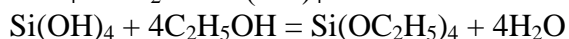
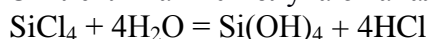
Исходное соединение, используемое для приготовления органических эмульсионных, например тетраэтоксисилан, само по себе полимером не является. Если это соединение находится в безводном органическом растворителе, то оно практически не обнаруживает никаких пленкообразующих свойств. Лишь в процессе «созревания» раствора в присутствии воды и катализатора приобретаются пленкообразующие свойства.

Известным связующим материалом широко используемым в промышленности является этилсиликат-40 (ЭТС-40), состоящий из 40% SiO_2 , 10-15% ТЭОС, имеющий плотность 1,05-1,07 г/см³ близкую к ТЭОС (0,93-0,94 г/см³), кинематическую вязкость $5 \cdot 10^{-3}$ Па·с, приближенную к ТЭОС ($3 \cdot 10^{-3}$ Па·с), молекулярную массу - 342 г/моль, по сравнению с ТЭОС -208 г/моль, поэтому его можно рекомендовать в качестве пленкообразующего раствора.

Этилсиликаты применяются как исходный компонент в различных связующих растворах, используемые для производства керамических форм.

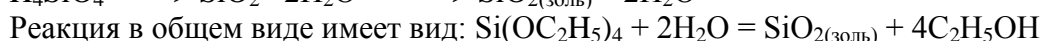
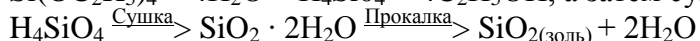
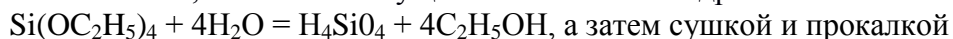
С целью безопасного использования вещества ЭТС-40 стоит знать, что это пожароопасный продукт. Данное вещество отлично растворяется в толуоле, этиловом спирте, бензоле, а также других растворителях. Порядок перемешивания имеет очень большое значение. Так, при введении ЭТС в подкисленный водно-спиртовой или водно-ацетоновый растворитель гидролизованный раствор получается менее вязким и на 40—50% прочнее, чем при смешивании в обратном порядке.

Этилсиликат-40 получают аналогично:



Пояснение: вода в реакции как таковая не участвует, хотя по принципу Ле-Шателье (для выражения точности протекания реакций необходимо повысить концентрацию исходных веществ) ее присутствие меняет суть процесса. Спирт обычно применяют с различной концентрацией воды. При использовании такого спирта (обычно с 7-8 % содержанием воды) выход полисилоксана увеличится до 38-43% SiO_2 , что объясняет появление этилсиликата-40. ($\approx 40\% \text{SiO}_2$).

Однако золь ЭТС-40 является недостаточно прочным связующим. Необходимо перевести его в гель, что вполне осуществимо сначала гидролизом:



Таким образом, мы получаем покрытие на основе высокочистого диоксида кремния. Кроме того, время пленкообразования для ЭТС-40 значительно меньше (в 8 раз), чем для ТЭОС.

Факторы, влияющие на свойства пленок

Важнейшими факторами, оказывающими влияние на свойства пленкообразующих растворов, являются:

- Концентрация тетраэтоксисилана и этилсиликата;
- Тип органического растворителя;
- Соотношение ТЭОС и кислоты.

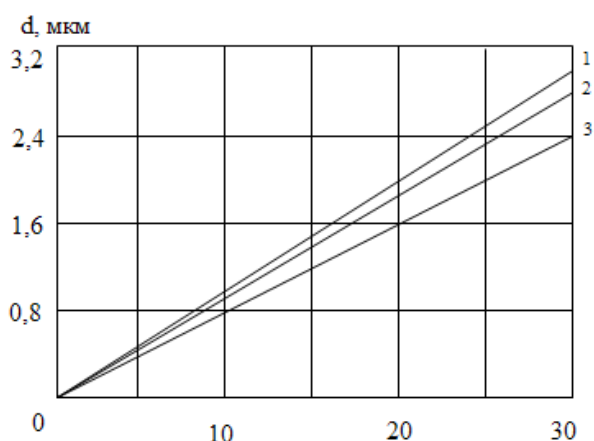


Рисунок 1 – Зависимость толщины пленки от концентрации ТЭОС (в % $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) с использованием различных растворителей.
1 – изопропиловый спирт, 2 – этиловый спирт, 3 – ацетон.

Из рисунка 1 видно, что наибольший вклад в зависимость толщины пленки вносит концентрация содержащегося в растворе ТЭОСа. Но, при одинаковом содержании тетраэтоксисилана, заметно, что на толщину пленки влияет вид используемого растворителя. Это может быть связано со свойствами растворителя, такими как летучесть, теплота испарения, вязкость и поверхностное натяжение, которые могут играть существенную роль в процессах пленкообразования.

Органический растворитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- хорошо растворять компоненты раствора;
- иметь температуру кипения менее 300°C , так как растворитель и продукты гидролиза должны быстро испаряться при комнатной температуре;
- обладать хорошей смачиваемостью и минимальной токсичностью.

В качестве органических растворителей используют простые спирты.

Методика приготовления пленкообразующего раствора

Тонкопленочные покрытия получали золь-гель методом путем проведения гидролиза этилового эфира ортокремневой кислоты.

Пленкообразующие растворы готовили на основе этилового спирта и ТЭОС. Синтез золь осуществляют путем последовательного смешивания 180 мл растворителя, 60 мл дистиллированной воды, предварительно подкисленной 1 мл концентрированной кислоты и введением при непрерывном перемешивании 360 мл ТЭОС. Полученную смесь перемешивали до получения однородного золя.

Для выявления роли растворителя и кислот аналогично были приготовлены еще несколько золь идентичных по составу, но с использованием ацетона и азотной кислоты HNO_3 .

Пленки из золь формировали на подложках из кварца в форме лодочек методом окунания с последующей сушкой и термообработкой в атмосфере воздуха.



Рисунок 2 - Микрофотография покрытия состава ТЭОС: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: H_2O : HNO_3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании исследования влияния состава плёнкообразующего раствора на свойства покрытий, установлено, что в качестве растворителя целесообразно использовать ацетон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), в качестве активатора процесса гидролиза – HNO_3 ;
2. Разработаны технологические режимы получения покрытия высокочистого диоксида кремния:
 - соотношение ТЭОС : H_2O : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (60 : 10 : 30), масс.%;
 - время созревания раствора 24 ч.
 - сушка покрытия на воздухе при комнатной температуре ~ 30 мин;
 - сушка при 423 К, отжиг при 623 К, спекание при 923 К с выдержкой на каждой стадии 20 мин в окислительной атмосфере;
3. Предложено получение покрытий SiO_2 на основе ЭТС-40, время созревания таких растворов 3-4 часа, в сравнении с временем созреванием раствора на основе ТЭОС. При соблюдении предложенных технологических режимов формируется покрытие на основе диоксида кремния, толщина которого составляет ~ 10 мкм.