

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КВАРЦЕВЫЕ КОНТЕЙНЕРЫ

Молотковская Н.О.,

научный руководитель д-р хим. наук Шиманский А.Ф.

Сибирский федеральный университет

Развитие полупроводниковых нанотехнологий определяет спрос на монокристаллы германия с минимальным содержанием дислокаций и примесей. Бездислокационный германий используется при создании наноразмерных транзисторных структур. Особо чистый германий необходим для производства радиационностойких детекторов. Последнее время возрасли требования к характеристикам германия. Важнейшим требованием является его чистота, необходимо снижать содержание примесей в германии, в том числе и кислорода. Примеси могут переходить в расплав из материала контейнера. Для снижения их содержания предлагается наносить покрытия на контейнеры, используемые в производстве германия для его расплава. Основное требование к покрытиям – отсутствие взаимодействия этих покрытий с расплавом германия.

Для получения кристаллов германия высокого качества целесообразно использовать контейнеры из аморфного оксида кремния, либо с покрытием из высокочистого синтетического SiO_2 на внутренней поверхности.

Возможно получение покрытий и на основе бескислородных материалов, например, углерода. Традиционно его наносят пиролитическим методом, но покрытия получаются непрочные и с низкой адгезией.

В работе предлагается новый метод с использованием полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГ) $(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl})_n$.

Механизм формирования пленок на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида демонстрирует рисунок 1.

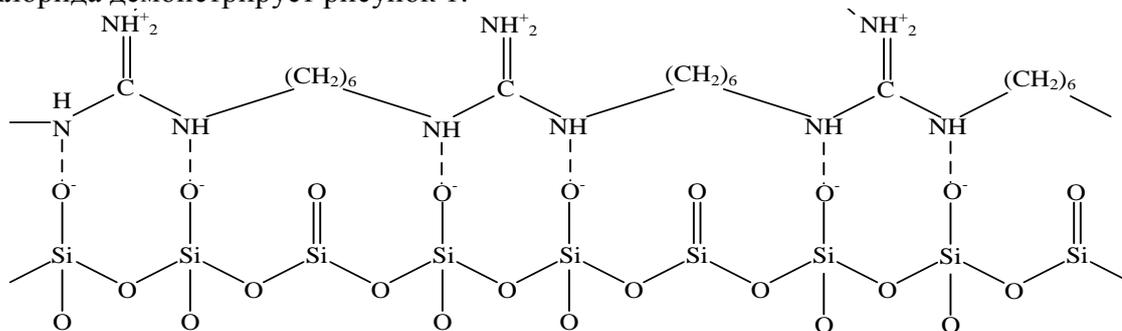


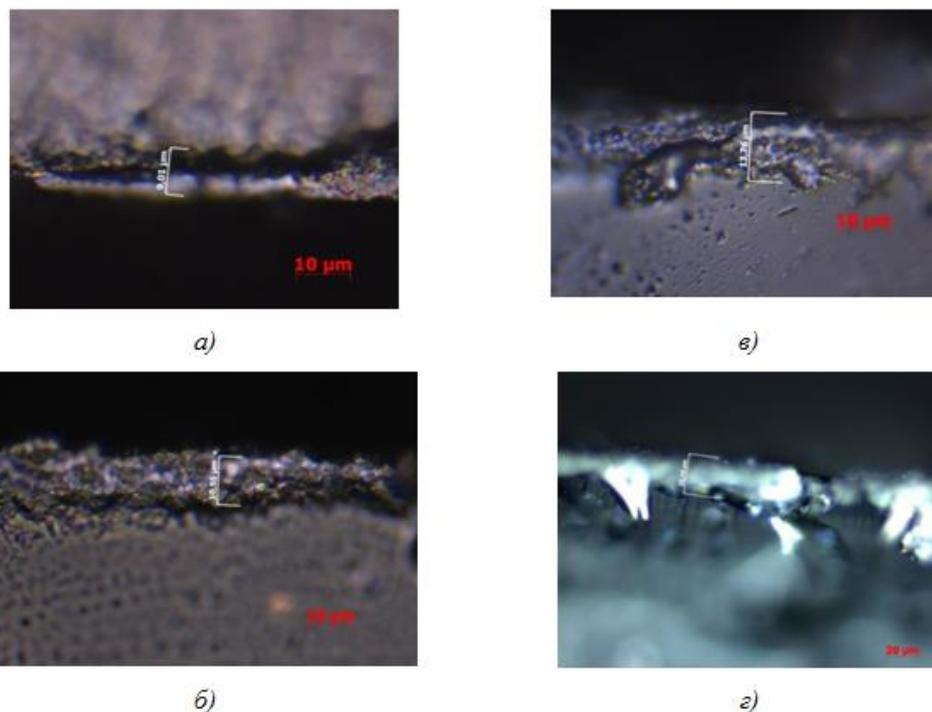
Рисунок 1 – Поверхность кварца с нанесенной пленкой полигексаметиленгуанидин гидрохлорида

Формирование покрытия на высокоразвитом слое диоксида кремния с использованием полигексаметиленгуанидин гидрохлорида происходит за счет донорно-акцепторных связей между кислородом в составе SiO_2 и водородом в структуре молекул ПГМГ.

В молекуле полигексаметиленгуанидин гидрохлорида азот за счет высокой электроотрицательности смещает электронную плотность в соединении с водородом на себя, в результате водород заряжается положительно. При достаточном сближении

молекулы SiO_2 и иона H^+ электронное облако кислорода в покрытии на основе диоксида кремния попадает в сферу притяжения иона водорода и становится общим и для атома кислорода, и для атома водорода, т. е. возникает четвёртая ковалентная связь O—Si . Все связи O—Si в ионе SiO_4^- становятся равноценными и неразличимыми.

С использованием полигексаметиленгуанидин гидрохлорида можно сформировать слой пироуглерода, толщина (h) которого при изменении концентрации раствора от 2 до 20 масс. % увеличивается от 9,01 до 25,00 мкм. На рисунке 2 представлены микрофотографии полученных покрытий. Установлено, что наиболее высокой адгезией и достаточными эксплуатационными характеристиками обладают покрытия, полученные при использовании раствора с концентрацией полимера в интервале $5 \div 15$ %.



а – 2 масс. %, $h = 9,01$ мкм; *б* – 10 масс. %, $h = 10,55$ мкм;
в – 15 масс. %, $h = 10,55$ мкм; *г* – 20 масс. %, $h = 25,00$ мкм

Рисунок 2 – Микрофотографии полученных углеродных покрытий, полученных из растворов с разной концентрацией полимера, при длительности протекания поликонденсации в течение 30 мин

Слой полимера наносили на подготовленную подложку с предварительно нанесенным с использованием $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ слоем диоксида кремния.

Раствор ПГМГ наливали в кварцевый контейнер и выдерживали в течение 30 мин для протекания реакции поликонденсации.

Нанесенную пленку полигексаметиленгуанидин гидрохлорида высушивали в среде воздуха при комнатной температуре в течение 1 ч и далее проводили пиролиз при 1073 К в течение 1 ч в инертной атмосфере.

На рисунке 3 представлена фотография кварцевых контейнеров с покрытием на основе ПГМГ.



Рисунок 3 – Кварцевые контейнеры с покрытием на основе ПГМГ

Были проведены также эксперименты по определению угла смачивания покрытий на основе винилтрихлорсилана и ПГМГ. На рисунке 4 представлены фотографии капли на поверхности кварцевых контейнеров с полученными покрытиями.

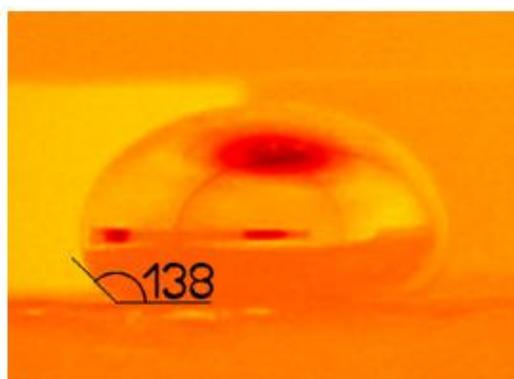


Рисунок 4 – Фотографии капли на подложке с покрытием на основе ПГМГ

Из рисунка 4 следует, что менее всего расплавом германия смачивается поверхность с покрытием на основе ПГМГ, значение краевого угла смачивания составляет 138° .

На основании проведенных экспериментов можно рекомендовать следующие технологические режимы нанесения углеродных покрытий с использованием ПГМГ:

- приготовление раствора $5 \div 15$ масс.% полигексаметиленгуанидин гидрохлорида;
- нанесение покрытия на кварцевый контейнер со слоем высокодисперсного диоксида кремния;
- сушка покрытия в течение 60 мин при комнатной температуре;
- термообработка контейнера в инертной атмосфере в течение 60 мин при температуре 1073 К.

Кроме того, в работе были рассчитаны значения поверхностного натяжения и работы адгезии расплава германия при 1273 К к полученным покрытиям.

Поверхностное натяжение рассчитывали, исходя из температурной зависимости по формуле:

$$\sigma = 591 - 0,08(T - T_{пл}) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м} \quad (1)$$

Таким образом, значение поверхностного натяжения составляет 0,586 Н/м.

Работа адгезии определяется по формуле

$$W = \sigma(1 + \cos\theta) \quad (2)$$

Работа адгезии расплава германия к керамическим образцам на основе плавного кварца изменяется от 0,28 до 0,43 Дж/м², на основе синтетического оксида кремния – 0,23 Дж/м². Самое низкое значение работы адгезии расплава германия к покрытиям на основе ПГМГ, которое составляет 0,15 Дж/м².

На основании проведенных исследований можно заключить, что использование полученных покрытий целесообразно вследствие того, что они предотвращают переход не только вредных примесей из материала контейнера, но и кислорода.