

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ
ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$**

Подшибякина Е.Ю.

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

Сибирский федеральный университет

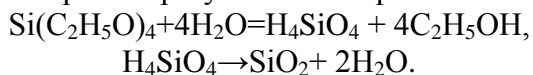
В настоящее время при производстве монокристаллического германия восстановление поликристаллического германия осуществляют в графитовых контейнерах, так как они не смачиваются и не растворяются в расплаве. Но графит в настоящее время непригоден, так как используется в основном в кристаллической форме, которая является источником зародышеобразований и соответственно не обеспечивает инертность к таким примесям как, например, алюминий и бор. Одним из перспективных материалов в настоящее время в полупроводниковой промышленности для изготовления контейнеров является диоксид кремния. В связи с этим предлагается использовать кварцевые и керамические контейнеры для расплава германия с нанесенными покрытиями на основе диоксида кремния высокой чистоты, синтезированного золь-гель методом.

Для получения силикатных пленок представляется перспективным применение пленкообразующих растворов, содержащих соединения, разлагающиеся при низких температурах.

Из литературных данных, известно, что пленкообразующие растворы должны обладать высокой адгезией к подложке, образовывать равномерный слой на ее поверхности, быть стабильными с течением времени.

Для получения плёнкообразующих растворов в качестве источника SiO_2 использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС).

В результате гидролиза ТЭОС при содержании гидролизующего агента (H_2O) больше стехиометрической нормы образуются поликремниевые кислоты:



В процессе гидролиза $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ протекают процессы поликонденсации образовавшихся продуктов, приводящие к золь-гель переходу.

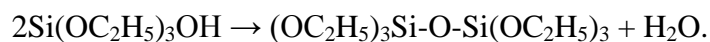
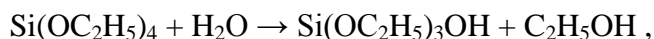
Установлено, что наиболее эффективно гидролиз протекает при соотношении компонентов ТЭОС: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O , равном 62,0:35,0:3,0 масс.%. В этих условиях образуется однородная коллоидная система.

Свойства пленок, полученных из пленкообразующего раствора, зависят от физико-химических характеристик этих растворов. Пленкообразующая способность растворов определяется склонностью к гидролитической поликонденсации исходных веществ, комплексообразованию и образованию коллоидных систем.

Установлено, что степень поликонденсации коллоидного кремнезема выше по сравнению с поликремневыми кислотами. Следовательно, золи, приготовленные с использованием стехиометрического количества воды 10 масс.%, характеризуются большим ростом вязкости со временем и меньшим временем стабильности готового пленкообразующего раствора, что является нежелательным при синтезе тонкопленочного покрытия.

Перед нанесением пленкообразующего раствора на подложку его необходимо выдержать в течение ~ 48 ч для созревания, так как свежеприготовленный раствор еще не является пленкообразующим и при нанесении на подложку испаряется без

остатка. Образование пленки происходит только после 48 ч созревания раствора, в результате гидролиза и поликонденсации, протекающих по уравнениям:



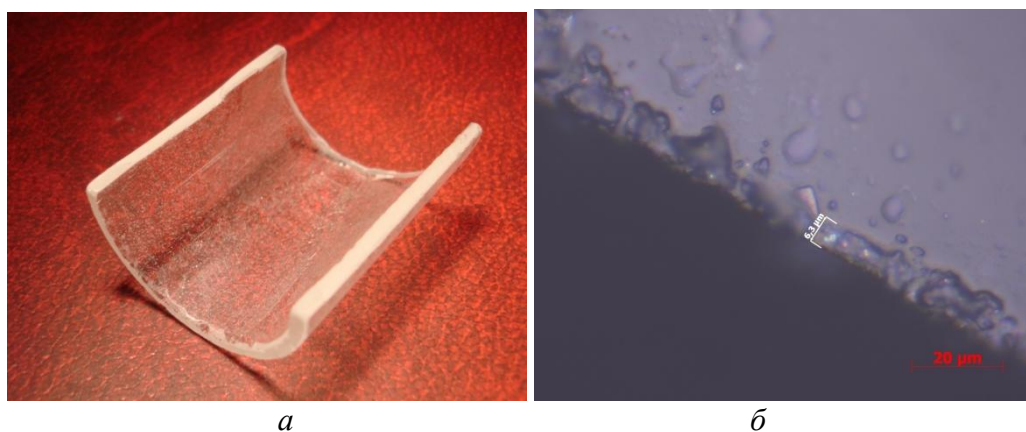
Пленки получали на образцах из кварцевой керамики и на подложках из кварца в форме лодок методом погружения в пленкообразующий раствор. Перед нанесением пленкообразующего раствора поверхность кварцевой лодки необходимо очистить от поверхностных загрязнений. Подготовку поверхности проводили в три стадии:

- обезжиривание поверхности раствором KOH;
- химическое травление обрабатываемой поверхности;
- очистка поверхности от травителя и продуктов травления. Под травлением понимается группа способов удаления поверхностного слоя материала с заготовки под действием специально подбираемых химических реактивов. В работе для травления кварцевых пластин использовали смесь кислот HNO_3 _{конц} и HF _{конц} в объемном соотношении 1:1. После травления поверхность промывали деионизированной водой.

Для подготовки поверхности керамических образцов проводили отжиг при температуре 873 К.

После нанесения пленкообразующего раствора на кварцевую подложку или керамическое изделие, проводили термическую обработку для формирования тонкопленочного покрытия.

Были выбраны следующие режимы термообработки 423 К, 623 К и 923 К со скоростью нагрева 5 К/мин и выдержкой на каждой стадии в течении 20 минут в атмосфере воздуха. Время 20 минут считается достаточным для того, чтобы в тонких слоях успело наступить термодинамическое равновесие. Кварцевая пластина с покрытием приведена на рисунке 1. Керамика с нанесенным покрытием представлена на рисунке 2.



a – фотография; *б* – микрофотография, $\times 640$

Рисунок 1 – Кварцевая пластина с покрытием диоксида кремния



Рисунок 2 – Керамика с покрытием диоксида кремния состава
 $\text{TЭОС}:\text{C}_3\text{H}_6\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$

На керамической поверхности формируется тонкий слой покрытия на основе SiO_2 , толщина которого составляет $\sim 57,01$ мкм, на пластине формируется тонкий слой матового покрытия на основе SiO_2 , толщина которого составляет $\sim 6,3$ мкм.

Суммарное содержание примесей в полученном покрытии диоксида кремния не превышает значения $36,33 \cdot 10^{-4}$ масс.%, что свидетельствует о высокой чистоте полученного синтетического сырья.

Полученный слой аморфного оксида кремния можно использовать, как самостоятельное покрытие. Разработанные покрытия и технологические режимы их нанесения на кварцевые контейнеры и керамические изделия, применяемые в производстве германия, способствуют совершенствованию технологии выращивания кристаллов германия.