

НАНЕСЕНИЕ ПЛЁНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА КВАРЦЕВЫЕ КОНТЕЙНЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Зайцева Д.П., Губерт И.В.

Научный руководитель канд. техн. наук Симонова Н.С.

Сибирский федеральный университет

Важнейшая задача при производстве полупроводниковых материалов — обеспечение максимальной чистоты материала контейнера, в котором происходит их получение [1]. Плавленый и синтетический кварц обладают высокой химической стойкостью по отношению к переходу примесей из них в сохраняемые материалы, не взаимодействует с расплавом германия. 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 получение покрытия из диоксида кремния высокой чистоты, что является более экономически выгодным.

В связи с этим целью работы явилась разработка технологических режимов нанесения покрытий на основе диоксида кремния высокой чистоты, синтезированного золь-гель методом.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

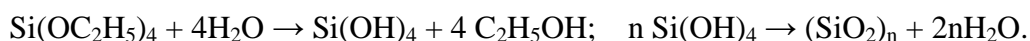
- исследование физико-химических процессов получения пленкообразующих растворов на основе диоксида кремния, синтезированного золь-гель методом с использованием тетраэтоксисилана;
- освоение методики нанесения покрытий на кварцевые подложки.

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

Качество пленок, осаждаемых из растворов, напрямую зависит от подготовки поверхности, которую в работе проводили в 4 стадии:

- пескоструйная обработка для создания микрошероховатостей;
- обезжиривание поверхности раствором щелочи путем обработки в растворе NaOH с целью удаления масел и других органических примесей с поверхности;
- химическое травление обрабатываемой поверхности путем их погружения в течение 1 часа в смесь концентрированных кислот HNO₃ и HF;
- очистка поверхности от травителя и продуктов травления осуществляли промывкой в кипящей дистиллированной воде.

Тонкопленочные покрытия получали золь-гель методом. В качестве источника диоксида кремния использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС). Основа золь-гель процесса состоит в осуществлении в жидкой фазе реакций гидролиза, а затем поликонденсации, в процессе которых в растворе-золе образуется устойчивая неорганическая полимерная сетка, состоящая из связей $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si}\equiv$:

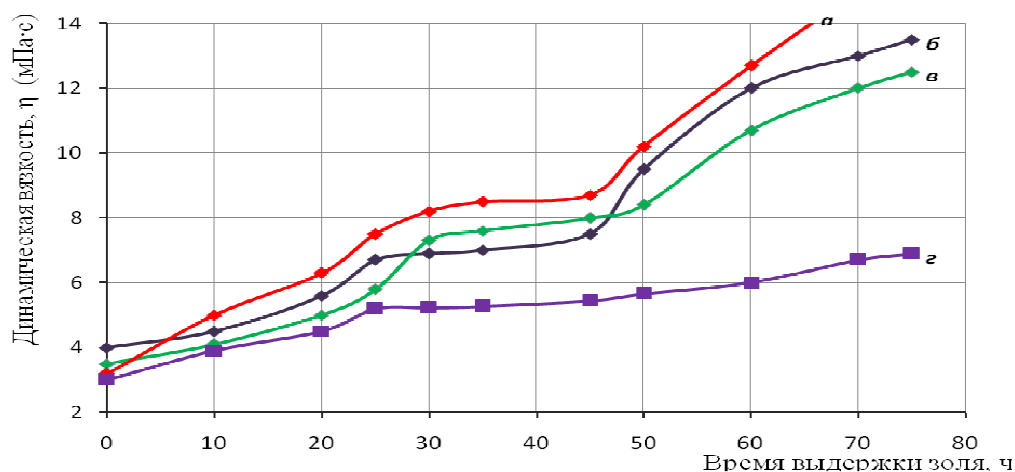


Процентное соотношение компонентов, используемых для приготовления пленкообразующих растворов, было выбрано исходя из предыдущих исследований. Для исследования влияния состава золь-гель композиции на свойства аналогично были приготовлены золи идентичные по соотношению компонентов, но с использованием ацетона или спирта в качестве растворителя и азотной кислоты или соляной кислоты в качестве катализатора гидролиза.

Таблица 1 – Соотношения компонентов, используемых для приготовления пленкообразующих растворов, масс. %

№ образца	ТЭОС	H ₂ O	Этанол	Ацетон	HCl	HNO ₃
1	59,9	9,98	29,95		0,15	
2	59,9	9,98	29,95			0,15
3	59,9	9,98		29,95	0,15	
4	59,9	9,98		29,95		0,15

Свежеприготовленный раствор еще не является пленкообразующим и при нанесении на подложку испаряется без остатка. Пленкообразующие свойства приобретаются лишь в процессе «созревания» раствора в присутствии воды и катализатора. Важной характеристикой влияющей на качество получаемых золь-гель методом покрытий, является вязкость исходного пленкообразующего раствора. С течением времени пленкообразующие растворы становятся более вязкими, вследствие чего формируемые покрытия из них получаются более толстыми и в процессе термообработки разрушаются на поверхности подложки. Для определения наиболее эффективного времени созревания были проведены измерения динамической вязкости золь от времени хранения.



а – ТЭОС:С₂Н₅ОН:Н₂О:ННО₃; б – ТЭОС:С₃Н₅ОН:Н₂О:НСl
 в – ТЭОС:С₂Н₅ОН:Н₂О:НСl; г – ТЭОС:С₃Н₅ОН:Н₂О:ННО₃

Рисунок 1 – Изменение динамической вязкости пленкообразующих растворов от времени хранения

Из рисунка видно, что для созревания пленкообразующего раствора достаточно 24 часов со времени приготовления нового золя. После созревания пленкообразующий раствор пригоден для формирования тонкопленочного покрытия в течение суток. Наносимый раствор должен смачивать всю поверхность образца, включая микронеровности, следовательно, он должен иметь не высокую вязкость. Таким образом в качестве растворителя целесообразно применять ацетон (б,г), а в качестве катализатора азотную кислоту (г). Это объясняется тем, что золи на основе ацетона быстрее приобретают пленкообразующие свойства, а при использовании азотной кислоты увеличивается срок хранения раствора.

Исходя из результатов ДТА были выбраны режимы термообработки 423 К, 623 К, 723 К и 923 К со скоростью нагрева 5 °С/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 лодочка с нанесенным покрытием представлена на рисунке 2.



Рисунок 2 – Кварцевая лодочка с покрытием диоксида кремния состава ТЭОС:С₃Н₆О:Н₂О:ННО₃

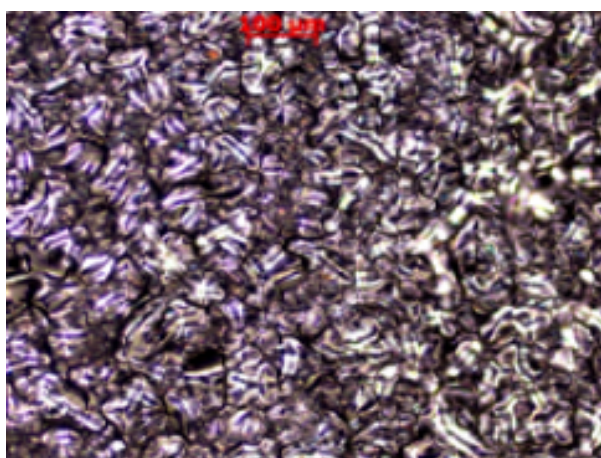


Рисунок 3 - Микрофотография покрытия состава ТЭОС:С₃Н₆О:Н₂О:ННО₃

Из представленных рисунков видно, что на пластине формируется тонкий слой матового покрытия на основе SiO₂, толщина которого составляет ~ 10 мкм.

В работе было проведено исследование по нанесению углеродных покрытий на кварцевые изделия. В качестве источника углерода использовали полиорганическое соединение – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид [2]. Поверхность кварца, модифицированного полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом, изображена на рисунке 4.

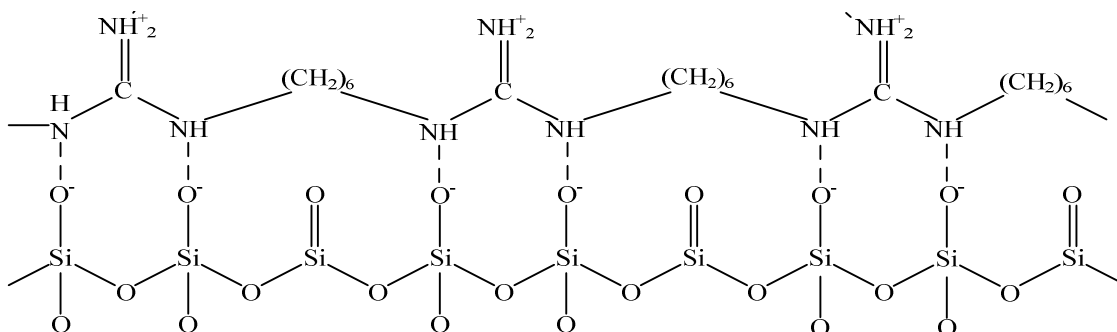


Рисунок 4 - Поверхность кварца, модифицированного полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом

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

Для нанесения углеродного покрытия использовали водные растворы ПГМГ концентрации 2-20 масс. % с рН, равным 1-3. Использование более концентрированного раствора ухудшает его растекание по стенкам кварцевого контейнера. Применение более разбавленного раствора приводит к значительному увеличению времени формирования пленки и образованию углеродного слоя, не обладающего достаточной прочностью.

Микрофотографии пленочного углеродного покрытия толщиной 10 мкм и фотография кварцевого контейнера с пленочными углеродным покрытием приведены на рисунке 5.

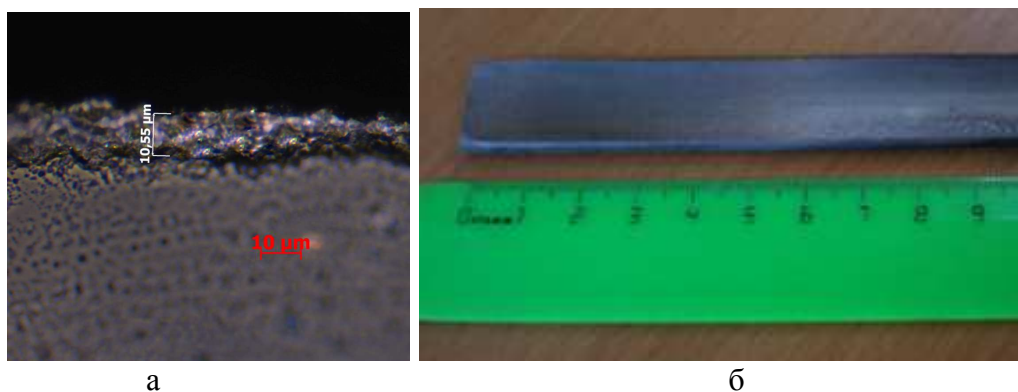


Рисунок 5 – Микрофотография пленочного углеродного покрытия (а) и фотография кварцевого контейнера с пленочными углеродным покрытием (б)

На предприятии ОАО «Германий» (г. Красноярск) проведены испытания разработанных контейнеров, не смачиваемых расплавом германия, направленные на получение кристаллов ОЧГ. С использованием изготовленных контейнеров осуществлена очистка германия методом зонной плавки. В качестве исходного сырья использовали германий марки ГПЗ. Химическая чистота ГПЗ, соответствующая марке 6N (99.9999 мас. %), определяет удельное электросопротивление материала (УЭС) ~47 Ом·см при комнатной температуре. В течение плавки контейнеры не претерпели видимых изменений. Закристаллизовавшийся германий свободно отделялся от их поверхности.

Для нанесения плёночных покрытий на контейнеры из плавленного кварца предложен метод, предполагающий использование пленкообразующих водных растворов на основе тетраэтоксисилана и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида. Контейнеры с синтезированными покрытиями могут быть рекомендованы для получения особо чистого германия.

Список литературы

1. Савченко, Н.С. Золь-гель синтез кремнезема и изготовление на его основе тиглей для плавления кремния / Н.С. Савченко, О.И. Подкопаев, А.Ф. Шиманский, М.Н. Васильева // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. - №1.

2. Лосев В.Н., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролина / В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, А.К. Трофимчук // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – 52. – №7. – С. 32-36.