

## ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТЫХ ХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО, ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО И ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ

© 2009 г. В. В. Потелов, канд. техн. наук

“Красногорский завод. Зенит-техсервис”, г. Красногорск, Московская обл.

E-mail: zenit@obltelecom.ru

Рассмотрены вопросы очистки кремнийэлементорганических соединений и алкогولاتов элементов методами ректификации, кристаллизации и адсорбции для процессов получения тонких оксидных слоев, а также многослойных структур различного функционального назначения.

Коды OCIS: 220.4610, 160.4670, 160.4760

*Поступила в редакцию 14.05.2009*

Развитие новейших направлений современной техники, таких как микро- и оптоэлектроника, волоконная и традиционная оптика, требуют создания большого набора химических материалов особой чистоты. В создании оптических компонентов и сборок, в том числе глубокого оптического контакта, важными стадиями производства являются процессы химического, плазмохимического и пиролизического осаждения тонких оксидных слоев, а также многослойных структур различного функционального назначения (защитных, маскирующих, пассивирующих, легирующих и др.) и различного химического состава.

Для этих целей используются слои диоксида кремния, нитрида и оксинитрида кремния, легированного бором, фосфором, сурьмой и др., диоксида кремния, которые в настоящее время в нашей стране и за рубежом получают разложением моносилана, гидридов фосфора, мышьяка, серы, селена и др. Для осаждения оксидных слоев также используют хлориды фосфора, мышьяка, бора, сурьмы и проч. В последнее время более широко стали применять элементоорганические соединения, в частности, алкоксопроизводные элементов.

Каждый из применяемых классов соединений для создания и при нанесении слоев имеет свои достоинства и недостатки.

Важной проблемой при получении оптических и электронных компонентов является снижение температуры процессов осаждения слоев при сохранении их структурного совершенства.

Снижение температуры позволяет, с одной стороны, уменьшить энергетические затраты производства, а с другой стороны, дает возможность для осаждения защитных покрытий на поверхности, обладающей низкой температурной устойчивостью, например, на элементы металлизации, выполненные из алюминия. Кроме того, при низкой температуре осаждения не возникает механических напряжений в поверхностных слоях материала.

В связи с этим поиск и создание ассортимента особо чистых исходных реагентов для технологии оптических приборов является важной научно-технической задачей.

Удачный выбор структуры соединений, заранее заданное соотношение атомов в молекулах определяет требуемую скорость разложения их в различных средах с образованием высококачественных тонкослойных покрытий с заданными свойствами поверхности, которые могут быть использованы в дальнейшем для последовательного нанесения слоев, а также улучшения качества адгезии органических компонентов при герметизации изделий.

Основными требованиями к исходным соединениям для нанесения покрытий из газовой или паровой фазы являются следующие:

- высокая летучесть при низкой температуре,
- малая коррозионная активность по отношению к материалам аппаратуры,
- термическая стабильность в условиях хранения и транспортировки,

– низкая температура разложения или высокая скорость реакции окисления в условиях осаждения слоя.

Был проведен поиск и исследование высокоэффективных кремнийэлементорганических соединений, применение которых позволило бы решить ряд поставленных выше технологических задач получения тонких слоев диоксида кремния.

Еще одной достаточно важной проблемой является расширение ассортимента соединений для получения тонких оксидных слоев различного состава. Это представляется весьма интересным, поскольку в дальнейшем не исключено возникновение подобных технологических задач.

В данной работе объектами исследования являлись следующие соединения:

– кремнийэлементорганические соединения (КЭОС),

– алкоксипроизводные ряда элементов III–V групп Периодической системы.

В качестве предполагаемых высокоэффективных КЭОС были выбраны соединения классов полностью и частично метилированных силоксанов и силазанов – гексаметилдисилоксан (ГМДСО) и гексаметилдисилазан (ГМДСА), тетраметилдисилоксан (ТМДСО) и тетраметилдисилазан (ТМДСА); полностью и частично алкоксиллированные эфиры ортокремниевой кислоты – тетраэтоксисилан (ТЭОС), тетраметоксисилан (ТМОС) и метилтриэтоксисилан (МТЭОС). Эти соединения обладают комплексом свойств, которые позволили использовать их для получения оксидных и нитридных покрытий другими методами, и достаточно доступны.

Анализ исходных и полученных очищенных соединений на содержание примесей металлов проводили спектральным методом с обогащением пробы на спектрометре “Plasma Spectrometer” фирмы Baird, США. Поскольку результаты анализа являются основной характеристикой глубины очистки вещества, были разработаны специальные методы, расширяющие аналитические возможности определения микропримесей в анализах. Разработанные методики пробоподготовки позволяли определять содержание примесей в соединениях до уровня, соответствующего требованиям к чистоте продуктов.

Содержание примесей в органических соединениях определялось хроматографическим методом на приборах “Цвет-100” и “Цвет-500”.

Для получения высокочистых соединений были рассмотрены следующие методы очистки: ректификационно-дистилляционный, кристал-

лизационный, сорбционный. Каждый из этих методов обладает определенными достоинствами, но и связан с ограничениями, определяемыми физическими и физико-химическими свойствами очищаемых веществ, а также аппаратурно-технологическим оформлением процессов.

Исследованные и используемые в качестве исходных соединения являются жидкостями или легкоплавкими летучими веществами (например, изопропилат алюминия). Это и предопределяет оптимальные методы их очистки.

Наиболее универсальным для подобного класса соединений является метод очистки ректификацией, который позволяет эффективно выделять примеси, обладающие большей или меньшей летучестью, чем целевой компонент.

Для получения оксидов возможно применение алкоколятов элементов. Важным преимуществом этих соединений является то, что они могут быть использованы в различных технологических процессах – как плазмохимических и пиролитических, так и гидролитических, что является существенной предпосылкой для более пристального рассмотрения этого класса соединений для осаждения тонких слоев. При этом необходимо учитывать, что другим немаловажным фактором, привлекающим внимание исследователей, работающих в области парофазного осаждения, является возможность гибкого регулирования состава растущего слоя за счет введения в газовую фазу производных различных элементов. Это позволяет получать как простые оксиды, так и многослойные структуры сложного состава.

В табл. 1 приведены данные по одной из важнейших для использования в парофазном процессе характеристик – температурной зависимости давления насыщенных паров ряда алкоколятов элементов III–V групп Периодической системы:  $\lg P = -A + B/T$ , где  $P$  – давление в Па,  $T$  – температура, К.

Из приведенной таблицы следует, что многие из указанных соединений могут быть очищены простой перегонкой или ректификацией. Это также делает применение этих соединений привлекательным. Помимо всего, отходами (газовыми выбросами) процессов осаждения являются не летучие и токсичные хлориды, а не агрессивные и малотоксичные соединения. Это делает процессы экологически приемлемыми.

Полученные данные могут быть использованы для нанесения и простых оксидных покрытий и сложных композиций. В этом случае полезность приведенных результатов не вызывает

**Таблица 1.** Значения констант уравнения  $\lg P = -A + B/T$  и энтальпий испарения ( $\Delta H$ )

Соединение	Диапазон измерения температуры, К	$T_{\text{норм}}$ кипения	$\Delta H$ , кДж/моль	Константы уравнения	
				A	B
$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	293–339	$339,0 \pm 0,2$	$35,1 \pm 0,3$	$10,36 \pm 0,06$	$1830 \pm 5$
$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	303–393	$393,2 \pm 0,2$	$40,2 \pm 0,3$	$10,46 \pm 0,06$	$2150 \pm 6$
$\text{B}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$	317–420	$451,3 \pm 0,2$	$53,1 \pm 0,3$	$9,73 \pm 0,05$	$2153 \pm 5$
$\text{B}(i\text{-OC}_5\text{H}_{11})_3$	370–522	$521,8 \pm 0,2$	$67,4 \pm 0,4$	$11,75 \pm 0,06$	$3520 \pm 5$
$\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	323–454	$451,1 \pm 0,2$	$53,9 \pm 0,3$	$11,20 \pm 0,06$	$2815 \pm 5$
$\text{Ge}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$	353–421	$454,4 \pm 0,2$	$58,0 \pm 0,3$	$11,37 \pm 0,08$	$2920 \pm 8$
$\text{Ge}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$	405–476	$524,4 \pm 1,5$	$80,4 \pm 0,4$	$13,02 \pm 0,05$	$4200 \pm 7$
$\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	351–396	$468,7 \pm 1,4$	$58,7 \pm 0,3$	$11,54 \pm 0,05$	$3063 \pm 5$
$\text{Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$	393–453	$534,7 \pm 1,5$	$115,2 \pm 0,4$	$16,26 \pm 0,09$	$6015 \pm 10$
$\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$	430–533	$534,8 \pm 1,5$	$63,5 \pm 0,3$	$11,21 \pm 0,07$	$3318 \pm 6$
$\text{Al}(s\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$	434–506	$514,4 \pm 1,5$	$121,3 \pm 0,3$	$17,30 \pm 0,08$	$6333 \pm 14$
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	269–393	$394,0 \pm 1,5$	$41,30 \pm 0,2$	$10,48 \pm 0,05$	$2157 \pm 5$
$\text{As}(\text{OCH}_3)_3$	290–405	$402,6 \pm 1,2$	$41,0 \pm 0,5$	$10,31 \pm 0,05$	$2135 \pm 5$
$\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	290–445	$441,4 \pm 1,2$	$39,6 \pm 0,5$	$9,68 \pm 0,05$	$2067 \pm 5$
$\text{As}(n\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$	290–489	$487,1 \pm 1,2$	$52,7 \pm 0,5$	$10,64 \pm 0,05$	$2750 \pm 5$
$\text{As}(n\text{-OC}_5\text{H}_{11})_3$	290–420	558*	$69,3 \pm 0,5$	$11,48 \pm 0,05$	$3616 \pm 5$
$\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	290–420	468*	$70,4 \pm 1,0$	$12,55 \pm 0,05$	$3350 \pm 5$
$\text{Sb}(n\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$	290–420	472*	$52,2 \pm 1,0$	$11,43 \pm 0,05$	$3030 \pm 5$
$\text{Sb}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$	290–410	450*	$53,7 \pm 1,0$	$11,97 \pm 0,05$	$3130 \pm 5$

\* Температура кипения экстраполирована.

сомнения. Вышеуказанные работы выполнены в рамках совместной научно-исследовательской работы “Исследование возможности использования особо чистых кремнийорганических соединений для нанесения на поверхности тонких оксидных слоев” специалистами ФНПЦ ОАО “Красногорский завод им. С.А. Зверева” и ФГУП “Всероссийский научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ” (ИРЕА).

Ректификационная очистка является универсальным и достаточно легко осуществляемым противоточным процессом, основанным на разделении смесей в системе “жидкость–пар” в колонных аппаратах. Это один из наиболее широко применяемых методов глубокой очистки веществ, обладающих достаточно высоким давлением насыщенных паров и имеющих коэффициенты разделения – относительные летучести компонентов смеси равновесия “жидкость–пар” в системах на их основе с примесями, отличны от единицы. Для исследованных соединений коэффициенты разделения равновесий “жидкость–пар” систем “очищаемое вещество–примесь”

существенно отличаются от единицы, что в значительной степени определяет высокую эффективность ректификационной очистки от большинства примесей, в особенности от металлосодержащих соединений.

На экспериментальных установках были изучены кинетические и массообменные характеристики ректификационной очистки КЭОС. Определены высоты единицы переноса, зависимости сопротивления насадки (спирали Левина  $2 \times 2 \times 0,2$ ) и задержки жидкости на насадке для различных режимов ректификации, а также предельные нагрузки на колонны [1]. Для ТЭОС они составляют 10–12 см,  $0,1\text{--}0,11 \text{ м}^3/\text{м}^3$  и  $210\text{--}2250 \text{ кг}/\text{м}^2$  час соответственно.

Все исследованные соединения были подвергнуты ректификационной очистке на колоннах, выполненных из стекла, синтетического кварца и нержавеющей стали 4Х18Н10Т. Практически для всех конструкционных материалов качество полученных особо чистых веществ существенно не отличается. Содержание примесей отдельных элементов в очищенных веществах приведено в табл. 2.

**Таблица 2.** Качество очистки КЭОС после ректификации (содержание примесей  $10^{-5}$  % масс.)

Соединение Примесь	ТЭОС	ТМОС	ГМДСА	МТЭОС	ТМДС
Al	≤2	1	≤0,2	1	2
Ca	≤3	4	0,1	2	2
Cr	0,2	0,1	0,1	≤2	0,1
Fe	0,5	0,5	0,1	0,5	0,1
K	1	1	0,2	1	0,5
Mg	0,5	0,5	0,5	2	0,5
Mn	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Na	≤2	2	0,5	0,8	1
Ni	0,05	0,05	0,01	1	0,05
Sn	0,1	0,05	0,01	1	0,5
Ti	0,3	0,3	0,01	2	0,5
V	0,01	0,1	0,01	1	1
Zn	0,1	0,1	0,05	1	1

Кристаллизация из расплава также является универсальным методом глубокой очистки веществ. Как правило, при кристаллизации происходит вытеснение примесей, имеющих структурные характеристики, отличные от структуры растущих кристаллов. Коэффициенты распределения ( $K$ ) для этих примесей существенно отличаются от единицы. Поэтому, если не происходит механический (окклюзионный) захват примесей в объем растущей кристаллической структуры, данный способ может быть даже более универсален, чем ректификация. Недостатком данного способа очистки является необходимость достижения достаточно низких температур плавления очищаемых соединений (см. табл. 1), что требует применения промежуточных теплоносителей или дополнительных холодильных устройств.

Определены коэффициенты распределения в равновесии “жидкость–твердое тело” для систем на основе некоторых КЭОС. Определение проводили по методике, описанной в работе [2]. Значения коэффициентов распределения приведены в табл. 3.

Из представленных в таблице данных очевидно, что кристаллизация из расплава не является достаточно эффективным методом глубокой очистки, поскольку коэффициенты распределения не очень велики. Поэтому данный метод не был использован в технологических процессах, хотя не исключено, что в дальнейшем возникнет необходимость его применения. В данном исследовании очистку образцов кристаллизацией для целей получения защитных оксидных слоев не проводили ввиду необходимости применения

большого количества исходных веществ для загрузки в аппараты кристаллизационной очистки и проведения многократной кристаллизации из расплава, что приводит к большим потерям продуктов. Кроме того, было выявлено, что при использовании ректификации достигается уровень чистоты, необходимый для получения покрытий требуемого качества.

Адсорбционный метод очистки основан на избирательном выделении и концентрировании примесей из смесей на поверхности раздела фаз из-за разницы энергии сродства молекул примесей и основного вещества. Любая твердая поверхность может выступать в качестве адсорбента, однако для практических целей используют лишь вещества с развитой удельной поверхностью, измеряемой десятками или сотнями квадратных метров на грамм сорбента. Адсорбция из растворов неэлектролитов, к которым относятся

**Таблица 3.** Коэффициенты распределения равновесия “жидкость–твердое тело” в системах на основе КЭОС

Соединение	Примесь	$K$
ТМОС	Триэтоксидбор	0,7
	Тетраметоксигерманий	0,9
ТЭОС	Триэтоксидбор	0,75
	Триэтоксидарсин	0,77
	Тетраэтоксигерманий	0,85
МТЭОС	ТЭОС	0,87
	Тетраметоксигерманий	0,87
	Триэтоксидбор	0,79

КЭОС, имеет молекулярный механизм. Влияние природы растворителя, растворенного вещества, структуры и свойств поверхности адсорбента на эффективность адсорбции из растворов может быть представлено лишь качественно. Этот метод широко используется для глубокой очистки газов, паров и жидкостей от примесей элементов, находящихся в различных химических состояниях (степень окисления, ассоциация и др.).

Основным достоинством метода является простота аппаратного оформления процесса адсорбционной очистки и отсутствие сложных систем поддержания технологических режимов. К недостаткам можно отнести низкую производительность процесса и его невысокую избирательность по отношению к отдельным примесям. Для каждой из систем необходимо подбирать свои специфические сорбенты, что может оказаться невозможным.

Была исследована очистка ТЭОС на березовом активированном угле (БАУ). Достоинством этого сорбента является его доступность, низкая цена и высокая эффективность поглощения примесей многих металлов. Изучение проводили на кварцевой сорбционной колонне диаметром 15 мм и длиной 150 мм. Колонну заполняли предварительно отмытым раствором особо чистой соляной кислоты классифицированным на ситах БАУ со средним размером зерна 100 мкм. После заполнения колонны уголь дополнительно промывали раствором особо чистой соляной кислоты и затем деионизированной водой для удаления соляной кислоты до нейтральной реакции промывной воды. Затем заполненную колонну сушили при температуре до 150 °С с одновременной подачей в нее осушенного на цеолитах газообразного азота в течение 3–4 часов.

После осушки в колонну подавали очищаемое вещество. Полученные фракции анализировали на содержание примесей. Результаты представлены в табл. 4.

Как видно из таблицы, адсорбция может быть достаточно эффективным методом очистки, однако для ряда примесей металлов не достигается

**Таблица 4.** Качество очистки ТЭОС адсорбцией на БАУ

Примесь	Содержание, 10 <sup>-5</sup> % масс.	
	исходное	после очистки
Al	4	1
Ca	10	2
Cr	0,5	0,1
Fe	2	0,5
Na	6	3
Ni	0,2	0,1
Mg	5	2
Mn	0,1	0,1
Sn	2	1
Ti	6	0,5
K	1	≤0,5

требуемый для современных полупроводниковых технологий уровень чистоты. Возможно, что при применении других сложных сорбентов, смесей уровень очистки может стать приемлемым для поставленных целей.

## Заключение

Рассмотренные методы очистки выбранных классов соединений позволяют достичь оптимальной чистоты по содержанию в них примесей, влияющих на оптические, механические и др. параметры изготавливаемых изделий. Выполнение требований по чистоте исходных продуктов позволяет снизить вероятность невоспроизводимости требуемого качества покрытий от процесса к процессу, что позволяет резко повысить выход годных изделий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Шалыгин В.А. Ректификация разбавленных растворов // Химия. Л., 1974. № 2. С. 216.
2. Протасова Л.В. Гибкие ХТС для получения кремнийэлементоорганических соединений // Канд. дисс. М.: РХТУ им. Менделеева, 1998. 124 с.