

Иркутский институт химии им А.Е.Фаворского СО РАН, Иркутск

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

**Третий семинар по проблемам
химического осаждения из газовой фазы**

23–27 июня 2013 года
Иркутск, Россия

Программа и сборник тезисов докладов

Иркутск, 2013

УДК 620.1 + 660.282

Программа и тезисы докладов «Третьего семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы» / Ответственный за выпуск к.х.н. М.Л. Косинова. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2013, 70 с.

В сборнике представлены тезисы докладов участников «Третьего семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы», проведенного в 2013 г. в ИрИХ СО РАН, Иркутск. Представленные доклады охватывают основные направления научно-исследовательских работ, проводимых при создании процессов получения пленок и покрытий методом химического осаждения из газовой фазы: синтез и характеристика новых летучих соединений – перспективных предшественников для процессов химического осаждения из газовой фазы, проблемы очистки летучих соединений, проблемы создания пленок и структур методами CVD.

ОРГКОМИТЕТ СЕМИНАРА:

Сопредседатели:

академик Ф.А. Кузнецов, советник РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск
академик М.Г.Воронков, советник РАН, ИрИХ СО РАН, Иркутск

Ученый секретарь семинара:

к.х.н., доцент М.Л. Косинова, зав. лаб., ИНХ СО РАН, Новосибирск

Региональный оргкомитет:

д.х.н., профессор В.И. Рахлин, в.н.с. ИрИХ СО РАН, Иркутск – председатель
Н.В.Литвинов, председатель совета директоров ООО "Ангара-Реактив"
к.х.н. Б.А.Гостевский, с.н.с., ИрИХ СО РАН, Иркутск
к.х.н. И.П.Цырендоржиева, н.с., ИрИХ СО РАН, Иркутск
к.х.н. Н.О.Ярош, н.с., ИрИХ СО РАН, Иркутск

Место проведения – турбаза Тойнак, Иркутская область

В настоящем сборнике представлена программа и тезисы докладов на очередном семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы.

Проведение этого семинара – элемент сложившейся системы взаимодействия организаций Сибирского отделения РАН и ряда коллективов, работающих в других регионах страны.

Как видно из программы семинара, в СО РАН реализован системный подход к развитию исследований процессов осаждения из газовой фазы. Участники программы убеждены, что CVD технологии, определившие быстрое развитие такой важной отрасли как твердотельное приборостроение, перспективны для применения во многих других отраслях. Общие соображения о состоянии и перспективности хорошо изложены во введении к сборнику тезисов предыдущего семинара. Это введение дано ниже.

Важной частью программы семинара являются три тематических круглых стола:

- Принципы выбора, методы синтеза и исследования свойств прекурсоров CVD процессов.
- Разработка новых процессов формирования слоев и структур в процессах CVD.
- Реализованные и перспективные приложения процессов CVD.

Итоги обсуждения этих проблем будут полезны для уточнения планов работ участников семинара.



Первый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы.
Иркутск, 16–21 августа 2010 года



Второй семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы.
Новосибирск, 14–16 июня 2011 года

Стремительный прогресс техники в последние несколько десятилетий в существенной мере обязан появлению и развитию новых технологий материалов. В ряду этих технологий особое место занимают способы формирования материалов и структур из газовой фазы – CVD.

Область прогресса техники, где ярко проявились возможности технологии CVD, это твердотельная полупроводниковая электроника. Начиная с 50-х годов прошлого века, шло бурное развитие CVD технологии, обуславливая темпы совершенствования электроники, ранее не наблюдавшиеся ни в какой другой области техники. Развитие CVD технологии включало:

- Повышение чистоты исходных веществ.
- Совершенствование приемов стимулирования процессов.
- Увеличение точности управления геометрией и структурой синтезируемых материалов.
- Расширение набора используемых исходных веществ – предшественников образующихся фаз и их комбинаций.

На ранних этапах применения CVD технологии в электронике набор исходных веществ ограничивался летучими галогенидами и гидридами элементов. В последние десятилетия этот набор расширился, стали применяться сложные летучие соединения различных классов: координационные, элементоорганические.

Очевидно, что применение сложных соединений требовало наличие значительно большей информации в сравнении с применением галогенидов и гидридов. Однако необходимость дополнительной работы по получению этой информации с лихвой окупалась возможностями CVD процессов: разнообразие синтезируемых веществ и их комбинаций, совместимостью условий проведения CVD этапов с другими этапами создаваемых устройств.

Вовлечение сложных летучих соединений различных классов в технологию материалов и структур потребовало создание новой, междисциплинарной области деятельности. Примером создания такой области работ являются программы, выполняемые коллективами институтов СО РАН с привлечением все расширяющегося круга партнеров. Программы развития и применения CVD процессов включают:

- Дизайн и поиск соединений, пригодных для применения в качестве предшественников в CVD процессах.
- Поведение исследования физико-химических свойств соединений-предшественников (термодинамики, механизмов и кинетики превращений).
- Разработка процессов образования требуемых фаз и структур на их основе.
- Исследование синтезируемых слоев, структур и определение областей их применения.
- Совершенствование на основе полученной информации аппаратуры и определение режимов синтеза в применении к практическому приложению технологии CVD.

Настоящий семинар является иллюстрацией современного состояния развития этой важной области. Программа отражает все проблемы исследования, развития и применения CVD технологий. Основной материал предоставлен сотрудниками институтов СО РАН. Это естественно, т.к. в настоящее время взаимосвязанные коллективы институтов СО РАН являются несомненными лидерами развития этого направления в стране.

К настоящему времени получено много результатов, свидетельствующих об огромном потенциале технологии CVD. Широкому распространению разработанных процессов в настоящее время препятствует общее угнетенное состояние высокотехнологичной промышленности страны.

Важно, как следует из программы, что в стране, несмотря на упомянутые трудности, системные работы по развитию этой технологии проводятся. В предстоящей программе работ по модернизации экономики и промышленности РФ эти разработки, несомненно, сыграют важную роль.

Академик Ф.А. Кузнецов

**ПРОГРАММА
ТРЕТЬЕГО СЕМИНАРА ПО ПРОБЛЕМАМ
ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

24 июня 2013

Церемония открытия семинара

18:00 Приветственное слово
Академик Ф.А. Кузнецов
Профессор В.И. Рахлин
18:20 Welcome party

25 июня 2013

Сессия 1

Фундаментальные основы процессов CVD

(химия газовой фазы и поверхности, механизмы реакций, кинетика, моделирование, взаимосвязь структуры и свойств)

Председатель: д.х.н. В.И. Рахлин (ИрИХ СО РАН)

10:00–10:20 **Кузнецов Ф.А.**
ИНХ СО РАН
«Системный подход к развитию программы исследований технологии МО CVD в СО РАН»

10:20–10:40 **Косяков В.И., Шестаков В.А.**
ИНХ СО РАН
«CVD диаграммы как разновидность фазовых диаграмм»

10:40–11:00 **Стабников П.А., Жаркова Г.И., Доровских С.И., Сыроев С.В.**
ИНХ СО РАН
«Термодинамические характеристики комплексов Ni(II) с β-дикетонатными производными как основа подбора прекурсоров для осаждения никельсодержащих покрытий»

11:00–11:20 **Семянников П.П.**
ИНХ СО РАН
«Исследование процессов парообразования и термораспада комплекса CsMg(hfa)₃»

11:20–11:40 **Николаев Р.Е., Кузюя Т., Хираи Ш., Васильева И.Г., Ота М., Ямамото А.**
ИНХ СО РАН, МИТ, АИСТ
«Сублимация Ti_{1+x}S₂ как способ роста монокристаллов»

11:40–12:20 **Фотографирование. Кофе/чай**

Сессия 2-1

Новые исходные вещества для процессов CVD: синтез, очистка и характеристика

Председатель: проф. В.И. Косяков (ИНХ СО РАН)

12:20–12:40

Рахлин В.И., Косинова М.Л.
ИрИХ СО РАН, ИНХ СО РАН

«Требования к реагентам для CVD процессов формирования тонкослойных структур»

12:40–13:00

Цырендоржиева И.П., Лис А.В., Рахлин В.И.
ИрИХ СО РАН

«Синтез летучих кремнийорганических соединений различного состава и строения для CVD процессов формирования тонкослойных структур»

13:00–13:20

Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Воронков М.Г.
ИрИХ СО РАН

«Бис[диэтинил(гидрокарбил)силил]ацетилены»

13:00–13:20

**Сысоев С.В., Черемисина Т.Н., Кузин Т.М., Зеленина Л.Н.,
Морозова Н.Б., Титова Е.Ф.**
ИНХ СО РАН, НГАСУ (СИБСТРИН)

«Термодинамическая характеристика летучих комплексных соединений рутения как веществ-предшественников для процессов получения материалов осаждением из газовой фазы»

13:20–13:40

**Доровских С.И., Стабников П.А., Филатов Е.С.,
Зеленина Л.Н., Морозова Н.Б., Игуменов И.К.**
ИНХ СО РАН

«Синтез и характеристика новых МОСVD предшественников для осаждения пленок металлического кобальта»

13:40–15:00

Обед

Сессия 2-2

Новые исходные вещества для процессов CVD: синтез, очистка и характеристика

Председатель: доц. С.В. Сысоев (ИНХ СО РАН)

15:00–15:20

Левин Ю.И., Гринберг Е.Е., Котов Д.В.
ФГУП «ИРЕА»

«Состояние химических форм примесей в некоторых летучих соединениях и выбор методов их очистки (на примере гидридов и хлоридов элементов)»

15:20–15:40

**Гринберг Е.Е., Левин Ю.И., Стрельникова И.Е.,
Табунова Н.Г., Амелина А.Е.**
ФГУП «ИРЕА»

«Технология глубокой очистки летучих алкогелятов элементов III-V групп»

15:40–16:00

**Жаданов В.Б., Сеник Б.Н., Жаданов Б.В.,
Гринберг Е.Е., Стрельникова И.Е.**
ФГУП «ИРЕА»

«Возможности улучшения технологии получения тонких слоев диоксида кремния на кварце»

- 16:00–16:20** **Никулина Л.Д., Сысоев С.В., Ермакова Е.Н.,
Рахлин В.И., Косинова М.Л.**
ИНХ СО РАН, ИРИХ СО РАН
«Изменение физико-химических свойств веществ в зависимости от положения фенильной группы в молекуле кремнийорганического соединения»
- 16:30–17:30** **Круглый стол**
Принципы выбора, методы синтеза и исследования свойств прекурсоров для процессов CVD

26 июня 2013

Сессия 3-1

Новые направления в развитии технологии CVD

(активированные процессы, плазмо-стимулированные, ALD, гибридные технологии и др.)

Председатель: доц. М.Л. Косинова (ИНХ СО РАН)

- 10:00–10:20** **Смирнова Т.П., Яковкина Л.В., Борисов В.О., Кичай В.Н.**
ИНХ СО РАН
«Оксиды редких и редкоземельных металлов – новые материалы элементной базы нанoeлектроники, оптоэлектроники»
- 10:20–10:40** **Мяконьких А.В., Рогожин А.Е., Руденко К.В.,
Лукичев В.Ф., Орликовский А.А.**
ФТИАН РАН
«Формирование слоев диэлектрика HfO₂ для МДП-структур нанoeлектроники в процессе P-ALD: технология, электрические и оптические свойства»
- 10:40–11:00** **Шевцов Ю. В.**
ИНХ СО РАН
«Влияние условий осаждения на состояние Hf в пленках HfO₂, полученных методом Pulse MO CVD»
- 11:00–11:20** **Лебедев М.С., Семянников П.П., Трубин С.В., Прозоров П.А.**
ИНХ СО РАН
«Получение сверхтонких пленок оксидов гафния и алюминия методом атомно-слоевого осаждения»
- 11:20–11:40** **Шаяпов В.Р., Румянцев Ю.М., Дзюба А.А.**
ИНХ СО РАН
«Оптические исследования пленок SiC_xN_yH_z, полученных методом PECVD из гексаметилдисилазана и подвергнутых газоабразивному изнашиванию»
- 11:40–12:00** **Кофе/чай**

Сессия 3-2

Новые направления в развитии технологии CVD

(активированные процессы, плазмо-стимулированные, ALD, гибридные технологии и др.)

Председатель: проф. Лукичев В.Ф. (ФТИАН РАН)

12:00–12:20

Поляков М.С., Бадалян А.М., Игуменов И.К.
ИНХ СО РАН

«Термическое и плазмохимическое получение тонких слоев меди с помощью метода совмещенного синтеза-переноса как модификации MOCVD»

12:20–12:40

Чажин М.Н., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л.
ИНХ СО РАН

«Особенности плазмохимического процесса синтеза тонких слоев карбонитрида кремния в реакторе с индуктивно связанной плазмой»

12:40–13:00

Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р., Кузнецов Ф.А.
ИНХ СО РАН, НГУ

«Пленки оксикарбонитрида кремния: синтез, химический состав и свойства»

13:00–13:20

Ермакова Е.Н., Румянцев Ю.М., Кичай В.Н., Лис А.В., Рахлин В.И., Косинова М.Л.
ИНХ СО РАН, ИРИХ СО РАН

«Газофазный синтез тонких пленок системы Si-C-H с низким значением ϵ из фенилтриметилсилана и гелия»

13:20–13:40

Забуслаев С.В., Шевцов Ю.В., Кучумов Б.М., Викулова Е.В., Игуменов И.К.
ИНХ СО РАН

«Применение импульсной МО CVD для получения наноразмерных эмиссионных покрытий»

13:40–15:00

Обед

15:00–16:00

Круглый стол

Разработка новых процессов формирования слоев и структур в процессах CVD

27 июня 2013

Сессия 4-1

Новые материалы и сложные структуры, полученные в процессах CVD

(однородные и градиентные слои, напряженные слои, структуры различной архитектуры: нанотрубы, нанонити, нанокомпозиты, наночастицы и квантовые точки)

Председатель: проф. И.Г. Васильева (ИНХ СО РАН)

10:00–10:20

Неизвестный И.Г., Князева М.В., Шварц Н.Л.
ИФП СО РАН

«Оптимизация условий роста нитевидных нанокристаллов арсенида галлия (Монте-Карло моделирование)»

- 10:20–10:40** **Меренков И.С., Мякишев К.Г., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Косинова М.Л.**
ИНХ СО РАН, НГУ
«Плазмохимический синтез пленок h-BN из смеси боразина и аммиака»
- 10:40–11:00** **Пушкарев Р.В., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А.**
ИНХ СО РАН, НГУ
«Получение слоев Si-C-N-Fe с помощью термического разложения паров трис(диэтиламино)силана и ферроцена»
- 11:00–11:20** **Плеханов А.Г., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А.**
ИНХ СО РАН
«Использование тетраметилдисилазана в сложных газовых смесях в качестве исходного вещества для получения пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния»
- 11:20–11:40** **Васильев В.Ю.**
ООО "СиБИС", Новосибирск
«Низкотемпературное осаждение слоев диоксида кремния в условиях суб-атмосферного давления окислением тетраэтоксисилана смесью озон-кислород при последовательно-импульсном напуске реагентов»

11:40–12:00 ***Кофе/чай***

Сессия 4-2

Новые материалы и сложные структуры, полученные в процессах CVD (однородные и градиентные слои, напряженные слои, структуры различной архитектуры: нанотрубы, нанонити, нанокомпозиты, наночастицы и квантовые точки)

Председатель: проф. Т.П. Смирнова (ИНХ СО РАН)

- 12:00–12:20** **Архипов В.Е., Гусельников А.В., Окотруб А.В., Смирнов А.Л., Грачев Г.Н., Багаев С.Н.**
ИНХ СО РАН, ИЛФ СО РАН
«Лазерно-плазменный CVD синтез массивов углеродных нанотрубок на металлических подложках»
- 12:20–12:40** **Городецкий Д.В., Поляков О.В., Куреня А.Г., Каныгин М.А., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.**
ИНХ СО РАН
«Плазмостимулированный CVD для синтеза композиционных углеродных материалов»
- 12:40–13:00** **Куреня А.Г., Городецкий Д.В., Асанов И.П., Окотруб А.В., Булушева Л. Г.**
ИНХ СО РАН
«Синтез и исследование массивов ориентированных азотсодержащих углеродных нанотрубок»
- 13:00–13:20** **Васильева И.Г.**
ИНХ СО РАН
«Определение состава пленок в мультикомпонентных и мультислоистых системах: традиционные и альтернативные методы»

13:20–13:40	<u>Демин В.Н., Грачев Г.Н., Смирнов А.Л.,</u> <u>Борисов В.О., Смирнова Т.П.</u> ИНХ СО РАН, ИЛФ СО РАН «Лазерный плазмохимический синтез функциональных нанокompозитных покрытий на конструкционных материалах: исследования и перспективы промышленного применения»
13:40–15:00	Обед
15:00–16:30	Круглый стол Реализованные и перспективные приложения процессов CVD
19:00	Закрытие семинара Академик Ф.А. Кузнецов Профессор В.И. Рахлин

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

CVD ДИАГРАММЫ КАК РАЗНОВИДНОСТЬ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Косяков В.И., Шестаков В.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

kosyakov@niic.nsc.ru

Результаты экспериментального исследования процессов газофазного осаждения пленок с использованием химических соединений-прекурсоров, а также термодинамического моделирования этих процессов часто изображают в виде CVD-диаграмм, на которых приведены области осаждения фаз и фазовых комплексов в пространстве термодинамических переменных. Обычно такими переменными являются приведенные значения мольных долей компонентов газовой смеси и температура, хотя в зависимости от организации процесса и целей его описания возможно использование других координат.

Несмотря на неравновесность CVD процессов, в том числе с активацией процесса осаждения ВЧ и лазерным излучением, термодинамическое моделирование является эффективным методом прогноза зависимости фазового и химического состава от условий проведения CVD процесса. В результате моделирования определяют составы конденсированных фаз и газа, выходящего из реактора. Полученная информация характеризует равновесное состояние системы, к которому она стремится при уменьшении скорости осаждения. Используемые на практике условия осаждения часто обеспечивают протекание процессов в квазиравновесном режиме, а полученные результаты в пределах экспериментальных погрешностей совпадают с расчетными данными.

Для расчета равновесия газа с конденсированными фазами удобно заменить проточный реактор с подложкой цилиндрическим сосудом с поршнем, в котором поддерживаются постоянные температура T и давление P . Сосуд заполняется смесью инертного газа и активных компонентов заданного состава, затем эта смесь выдерживается до достижения системой равновесного состояния. По результатам расчета строится равновесная CVD диаграмма.

CVD диаграмму удобно рассматривать как геометрическую конструкцию в пространстве термодинамических переменных. Это пространство состоит из двух подпространств. Первое из них Π_1 – подпространство T, P и других интенсивных термодинамических параметров, характеризующих энергетические воздействия на систему. Его размерность определяется количеством параметров, которые варьируются в рассматриваемой серии реальных или виртуальных экспериментов. Если, например, такая серия проводится при постоянном общем давлении и постоянной интенсивности активирующих воздействий, единственным варьируемым параметром является температура. Второе подпространство Π_2 образовано переменными состава. Его размерность определяется числом независимых компонентов, определяющих состав газовой смеси, подаваемой в реактор. При таком подходе не учитывается химическая природа соединений-прекурсоров. Если количество независимых компонентов равно t , Π_2 является единичным симплексом с размерностью $t - 1$ (например, тетраэдр с ребрами единичной длины при $t = 4$). Возможно объединение нескольких серий экспериментов с разными прекурсорами для построения обобщенной CVD диаграммы, при этом необходимо использовать свои переменные состава.

При постоянных значениях переменных симплекс составов разделен на области сосуществования комплексов, образованных из газа и до $t - 1$ конденсированных фаз. При некоторых значениях термодинамических параметров в системе протекает фазовая реакция и изменяется топология разбиения симплекса. В результате Π_1 разбивается на области с разными разбиениями симплекса. CVD диаграмма является объединением всех возможных симплексов.

В докладе анализируются особенности строения CVD диаграмм разной размерности. Обсуждаются вопросы выбора термодинамических параметров и переменных состава, рассматривается применение правила фаз к CVD диаграммам, построение обобщенных CVD диаграмм, их использование для интерпретации экспериментальных данных.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) С β-ДИКЕТОНАТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КАК ОСНОВА ПОДБОРА ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

Стабников П.А., Жаркова Г.И., Доровских С.И., Сысоев С.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

stabnik@niic.nsc.ru

Известно, что из летучих хелатов металлов наиболее подходящими для получения металлических пленок методом CVD являются комплексы металлов с β-дикетонами. Для получения летучих комплексов Ni(II) общей формулы $Ni(R^1-CO-CH-CO-R^2)_2$ выбор соответствующих R^1 и R^2 является определяющим так как для β-дикетонатных комплексов Ni(II) характерно образование олигомерных структур. Например, в случае комплекса с ацетилацетоном ($R^1 = R^2 = CH_3$) происходит обобществление некоторых атомов кислорода лигандов и атом Ni оказывается в октаэдрическом окружении, при этом образуется устойчивый тример $[Ni(acac)_2]_3$, что приводит к низкой летучести комплекса. Только мономерные комплексы Ni(II) обычно обладают заметным давлением пара при относительно невысоких температурах (200-300°C). Однако сведения о таких комплексах в литературе до наших исследований были представлены единичными работами.

Предотвратить процесс олигомеризации, можно несколькими способами. Первый способ основан на введении объемных групп в лиганд ($R^1 = R^2 = C(CH_3)_3$), что создает стерическое затруднение и препятствует олигомеризации комплексов. Другим способом получения мономерных летучих комплексов Ni(II) является использование в качестве лигандов β-иминокетонов. Замена в лиганде одного атома кислорода на NH-группу приводит к перестройке структуры и к образованию мономерных плоско-квадратных бис-хелатов Ni(II). Предотвратить полимеризацию β-дикетонатов никеля возможно также путем присоединения дополнительных лигандов, в частности диаминов, что приводит к изменению координационного окружения металла и образованию летучих октаэдрических комплексов.

В настоящей работе нами были впервые синтезированы и всесторонне исследованы мономерные (O,N)- и (O,O)-координированные хелатные комплексы никеля(II): плоско-квадратные β-иминокетонаты общей формулы $Ni(R-C(NH)-CH-CO-R^1)_2$, где R и $R^1 = CH_3, CF_3, C(CH_3)_3$ ($Ni(i-acac)_2, Ni(i-tfac)_2, Ni(i-ptac)_2, Ni(i-thd)_2$) и октаэдрические комплексы общей формулой $Ni(NH_2(CH_2)_3NH_2)(R^2-C(O)-CH-CO-R^3)_2$, где R^2 и $R^3 = CF_3, C(CH_3)_3$ ($Ni(pda)(ptac)_2, Ni(pda)(thd)_2$). Характеристики функциональных покрытий сильно зависят от природы исходного предшественника от его состава и структуры, но, главным образом, от его термических свойств, на основании которых осуществляется выбор параметров осаждения.

Все комплексы исследованы методами РСТА, ИК-спектроскопии и элементного анализа, термические свойства изучены методами ТГА и ДСК. Методом потока измерена температурная зависимость давления насыщенного пара и определены стандартные термодинамические параметры ΔH_T и ΔS_T° процессов плавления и парообразования мономерных комплексов с O,N – донорными атомами в координационном узле. Анализ полученных характеристик летучести и термической устойчивости комплексов в зависимости от концевых заместителей, типа хелатного узла и структурной изомерии позволил определить наиболее перспективные прекурсоры: $Ni(i-thd)_2$ и $Ni(pda)(thd)_2$, из которых методом МОСVD были получены никелевые пленки. Пленки исследованы методами РФА и СЭМ. Покрытия являются магнитными материалами и обладают низким электосопротивлением.

СУБЛИМАЦИЯ $Ti_{1+x}S_2$ КАК СПОСОБ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ

¹Николаев Р.Е., ²Кузюя Т., ²Хираи Ш., ¹Васильева И.Г., ³Ота М., ³Ямамото А.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

²МИТ, Муроран, Хоккайдо, Япония

³АИСТ, Цукуба, Ибараки, Япония

nikolaev@niic.nsc.ru

Дисульфид титана имеет тригональную пространственную группу. В слоях октаэдров TiS_6 связаны друг с другом сильными ковалентными связями, в то время как между слоями действуют слабые межмолекулярные взаимодействия. Сверхстехиометрические атомы титана переходят в межслоевое пространство, и передают свои электроны в слои из TiS_6 , что приводит к возникновению металлической проводимости с концентрацией носителей заряда 10^{20} – 10^{21} см⁻³. Структура TiS_2 привлекает внимание как катодный материал для литиевых микроаккумуляторов [1] и термоэлектрический материал n-типа [2]. Фаза на основе $Ti_{1+x}S_2$ имеет широкую область гомогенности и давление паров серы чрезвычайно важно для синтеза материала с заданным составом. Цель данной работы исследовать термическую стабильность дисульфида титана в широкой области температуры для того чтобы организовать новый эксперимент по росту кристаллов и измерить некоторые их свойства.

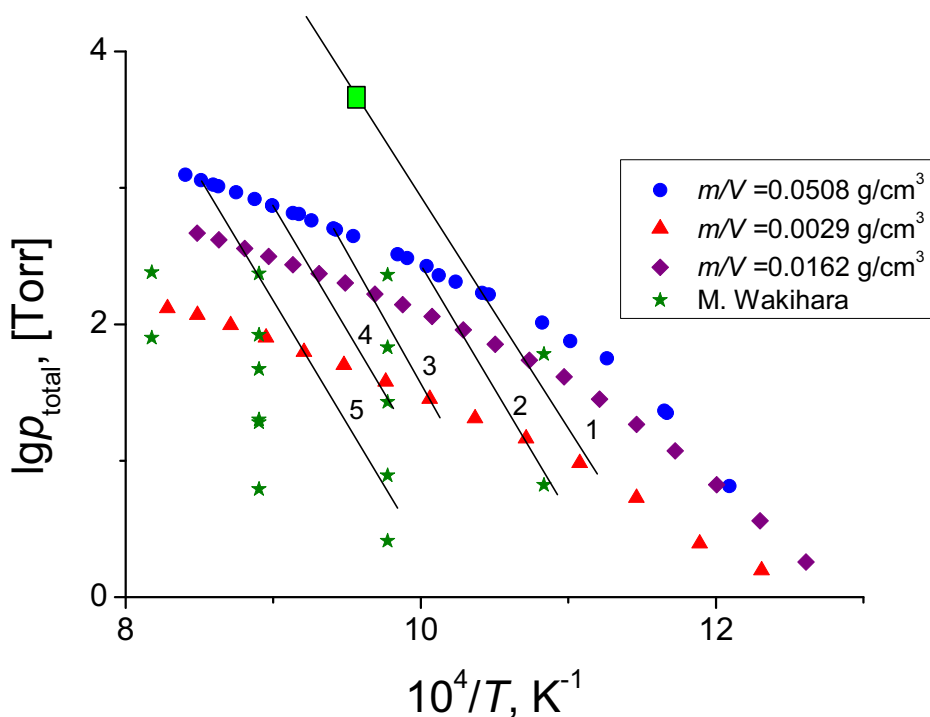
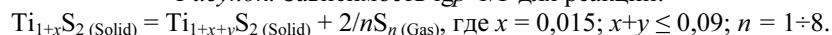


Рисунок. Зависимость $\lg p - 1/T$ для реакции:



Прямыми линиями выделены изоконцентраты: $x+y = 1 - 0,021; 2 - 0,025; 3 - 0,033; 4 - 0,038; 5 - 0,051$

Для того чтобы приготовить порошок $Ti_{1.015}S_2$ использовали двухтемпературный синтез в запаянном кварцевом реакторе. Экспериментальные условия были следующими: горячая зона с порошком $Ti_{1.1}S_2$ была при $1063 \pm 5K$, холодная зона с жидкой серой

при 843 ± 10 К. Аналитическая процедура определения отношения Ti/S была основана на измерении изменения веса во время термогравиметрического эксперимента за счет реакции окисления сульфида до TiO_2 , который предполагают строго стехиометрическим. Давление пара серы в области составов $Ti_{1.09}S_2$ - $Ti_{1.015}S_2$ измеряли методом статической тензиметрии с кварцевым мембранным нуль-манометром. На основе полученных данных были построены изоконцентрационные линии (см. рисунок), которые позволяют синтезировать образцы заданного состава. Некоторые особенности были отмечены в ходе предварительных экспериментов: 1) перенос $Ti_{1+x}S_2$ из горячей зоны реактора в холодную и 2) трансформация исходного порошка $Ti_{1+x}S_2$ в тонкие монокристаллические гексагональные пластинки. Отмеченные особенности можно объяснить только наличием в паре форм содержащих титан. Для оценки количества титана в паровой фазе были проведены специальные эксперименты по отжигу под давлением паров серы. Было найдено, что стационарная концентрация титана в паре составляет 7×10^{-7} ат./л при температуре 1093 К и давлении пара серы 14 бар. Данные по давлению пара были использованы во время роста кристаллов методом химических транспортных реакций с серой в качестве транспортирующего агента. Сканирование коэффициента Зеебека по поверхности выращенного кристалла подтвердило правильность тензиметрических данных и позволило сделать предположение о ходе реакции сульфидирования $Ti_{1+x}S_2$.

1. C. Julien, G.A. Nazri, Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. 10 (2001) 99.
2. E.M. Logothetis, W.J. Kaiser, C.A. Kukkoen, et al. Physica 99B (1980) 193.
3. M. Wakihara, et al., J. Less-Common Metals. 105 (1985) 311-319.

ТРЕБОВАНИЯ К РЕАГЕНТАМ ДЛЯ CVD ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

¹Рахлин В.И., ²Косинова М.Л.

¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
vir@irioch.irk.ru

Интенсивное развитие микро- и нанoeлектроники в последние годы требует создания тонкослойных структур различного состава и функционального назначения. Большую роль для решения этих задач играют процессы химического осаждения из газовой фазы, причем достижение успеха в этих процессах обуславливается в первую очередь правильным выбором используемого реагента. Многолетний опыт работ по синтезу реагентов для микроэлектроники позволил нам сформулировать ряд требований для этих соединений, представленные ниже:

1. Соединение должно обеспечивать осаждение высококачественных пленок с требуемым составом и заданными характеристиками.
2. Иметь достаточно высокое давление насыщенного пара для эффективного использования в процессах CVD.
3. Соединение должно быть достаточно термически устойчиво, в том числе и при длительном хранении.
4. Желательно относительная инертность по отношению к кислороду и влаге воздуха.
5. Соединение должно быть малотоксичным, не обладать раздражающим действием и резким неприятным запахом.
6. Возможность глубокой очистки вещества до уровня современных требований.
7. Возможность организации промышленного малотоннажного производства (обеспеченность сырьем, малостадийность и технологичность синтеза, небольшое количество растворителя и отходов и т.д.).

Не исключено, что данный список является не совсем полным. Следует отметить, что маловероятно выполнение всех требований к реагенту и только два первых из них являются обязательными, поскольку определяют технологическую возможность проведения процесса и получения требуемых пленок. Требования 3-5 связаны с простотой и безопасностью использования соединений, однако, например, если реагент обладает неприятным запахом или токсичен, но способен давать пленки высокого качества, то он все равно является перспективным. Последнее требование связано с тем, что конечной целью исследований в данной области в принципе является внедрение реагента в технологию промышленного производства изделий микроэлектроники.

Обсуждаются в докладе также принципы взаимодействия синтетиков, специалистов в области проведения процессов CVD и химиков других специальностей для оптимизации работ по разработке новых наиболее эффективных реагентов для осаждения тонких пленок.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-01198).

СИНТЕЗ ЛЕТУЧИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ДЛЯ CVD-ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

Цырендоржиева И.П., Лис А.В., Рахлин В.И.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

423tsyr@mail.ru

Кремнийорганические соединения находят широкое применение во многих наукоемких отраслях промышленности. Наряду с полимерной промышленностью, основной отраслью потребления соединений данного класса, существует еще одна важнейшая область – получение покрытий для микроэлектроники и специальной керамики методом химического осаждения из газовой фазы. Бурное развитие последней области применения требует значительного расширения ассортимента используемых соединений, в том числе содержащих в своем составе наряду с кремнием, углеродом и водородом атомы других элементов (кислорода, халькогенов, галогенов, азота, фосфора, металлов и т.д.). Способность кремния образовывать химические связи со многими химическими элементами позволяет в принципе решить эту проблему и внедрять в состав соединений различные пленкообразующие атомы в различном соотношении. Это свойство кремнийорганических прекурсоров может потенциально использоваться в целях получения покрытий с уникальными физико-химическими свойствами.

В настоящем докладе рассмотрены основные методы синтеза некоторых классов кремнийорганических соединений, содержащих в своем составе атомы галогенов, кислорода, халькогенов, азота, фосфора, бора, элементов 14 группы в различных соотношениях.

Рассматриваемые классы потенциальных соединений-прекурсоров для получения тонких пленок были предложены нашей лабораторией, для многих из них были разработаны новые препаративные методы синтеза. Их получение, как правило, осуществляется в одну стадию с высоким выходом и основано на доступном дешевом сырье, что делает их доступными для широкого применения. В докладе приводятся возможные методы синтеза, обсуждаются их преимущества и недостатки.

Основной задачей представленного доклада является ознакомление участников совещания с синтетическими возможностями лаборатории элементоорганических соединений ИрИХ СО РАН и выработка со специалистами в области химического осаждения из газовой фазы перспективных направлений по разработке новых прекурсоров для формирования тонкослойных структур различного функционального назначения.

БИС[ДИЭТИНИЛ(ГИДРОКАРБИЛ)СИЛИЛ]АЦЕТИЛЕН

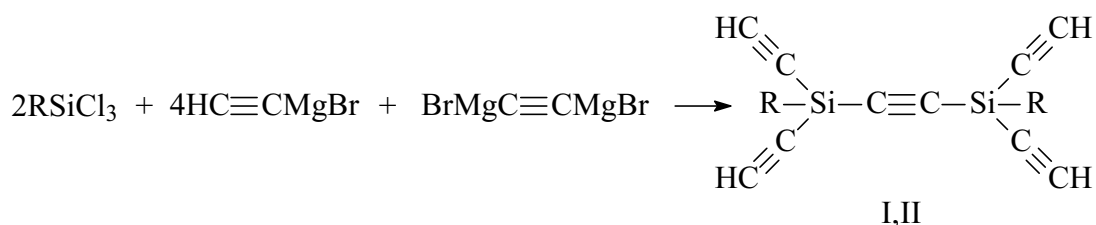
Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Воронков М.Г.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

yarosh.nina@irioch.irk.ru

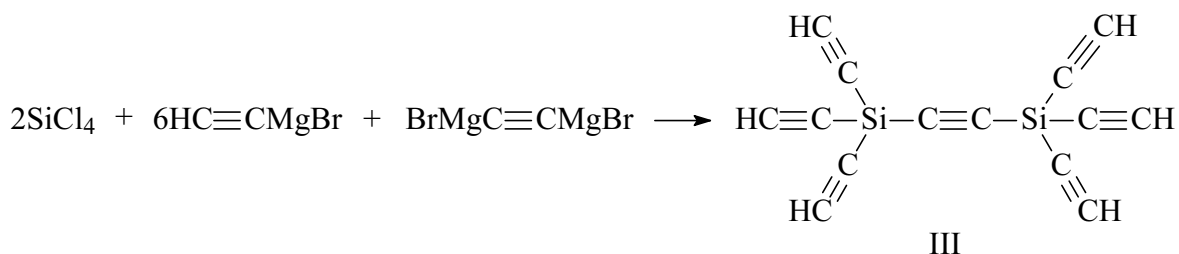
В последнее время к CVD- технологиям проявляется огромный интерес, обусловленный возможностью формирования тонкопленочных структур, как покрытий различного функционального назначения. В качестве прекурсоров для получения таких покрытий может использоваться широкий набор летучих соединений, содержащих соответствующие химические элементы. К числу подходящих для этих целей веществ относятся кремнийсодержащие соединения, которые находят разнообразное применение во многих наукоемких отраслях промышленности.

Трехкомпонентная реакция органилтрихлорсиланов с бис(броммагний)ацетиленом и броммагнияацетиленом в мольном соотношении 2:1:4 в ТГФ приводит к бис[диэтинил(гидрокарбил)силил]ацетиленам (I, II).



R = Me (I), CH=CH₂ (II).

Аналогично протекает взаимодействие тетрахлорсилана с моно- и бис(броммагний)ацетиленом (2:1:6) с образованием бис(триэтинилсилил)ацетилена (III)



Во всех случаях образуется значительное количество полиненасыщенных полимерных продуктов неустойчивого строения.

Дисилилацетилены (I-III) – бесцветные, летучие при пониженном давлении мелкокристаллические вещества, растворимые в органических растворителях, устойчивые при хранении в отсутствии контакта с воздухом. Строение установлено методами ЯМР ¹H, ¹³C и ²⁹Si спектроскопии и подтверждено результатами элементного анализа.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РУТЕНИЯ КАК ВЕЩЕСТВ - ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

¹Сысоев С.В., ²Черемисина Т.Н., ¹Кузин Т.М., ¹Зеленина Л.Н.,

¹Морозова Н.Б., ¹Титова Е.Ф.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,

Новосибирск, Россия

tv@niic.nsc.ru

Для получения материалов и покрытий различного функционального назначения чрезвычайно перспективным является использование метода химического осаждения из газовой фазы с применением в качестве исходных веществ элементоорганических соединений (МО CVD). Непрерывное увеличение количества применяемых в электронике материалов требует расширения набора используемых веществ, а, значит, необходима их всесторонняя характеристика, в том числе термодинамическая. Представляют интерес системные исследования закономерностей изменения свойств веществ в зависимости от их природы, состава и структуры. Конечной целью является оптимизация технологических процессов МО CVD. В данной работе приведены результаты такого рода изучения на примере β -дикетонатных комплексных соединений рутения, исходных веществ для получения металлических и оксидных пленок.

Термодинамическая характеристика веществ как прекурсоров должна включать в себя данные для фазовых превращений, давлению насыщенного пара, термической устойчивости соединений, составу газовой фазы. Тензиметрическими методами (метод потока и статический) измерены температурные зависимости давления насыщенного пара комплексных соединений хелатного типа $\text{Ru}(\text{thd})_3$, а также $\text{Ru}(\text{tfac})_3$, $\text{Ru}(\text{acac})_3$ и ацетилацетонатных комплексов других благородных металлов [1]. Определены летучесть и термическая устойчивость этих соединений в зависимости от природы металла, концевых заместителей в лиганде, наличия структурной изомерии и фазовых переходов. Температуры и термодинамические характеристики плавления и фазовых переходов получены также методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для оценки возможности использования тех или иных веществ в процессах получения фаз требуемого состава, сокращения затрат времени и средств на экспериментальный поиск оптимальных условий CVD процессов целесообразно использовать метод термодинамического моделирования. Термодинамическое моделирование позволяет определить равновесный состав осаждаемых фазовых комплексов и парциальные давления газообразных компонентов системы при варьировании в широких пределах технологических условий проведения процесса (температура, давление) и состава входных газовых потоков.

Для исследованных соединений рассчитаны так называемые CVD- диаграммы в широких интервалах температур (300–1300 K), давлений (10^{-2} –760 Торр), отношений входных потоков газов (He , H_2 , O_2) и реагентов (0-100). В расчетах учитывали до 100 молекулярных форм газовой фазы. На рисунке приведена CVD-диаграмма для системы $\text{Ru}(\text{thd})_3 + \text{O}_2$, показывающая температуры фазовых границ в зависимости от количества кислорода на моль реагента при общем давлении 1 Торр. Проведено сравнение условий получения металлического рутения и его оксида RuO_2 осаждением из газовой фазы с использованием различных β -дикетонатных комплексных соединений и других металлоорганических соединений Ru.

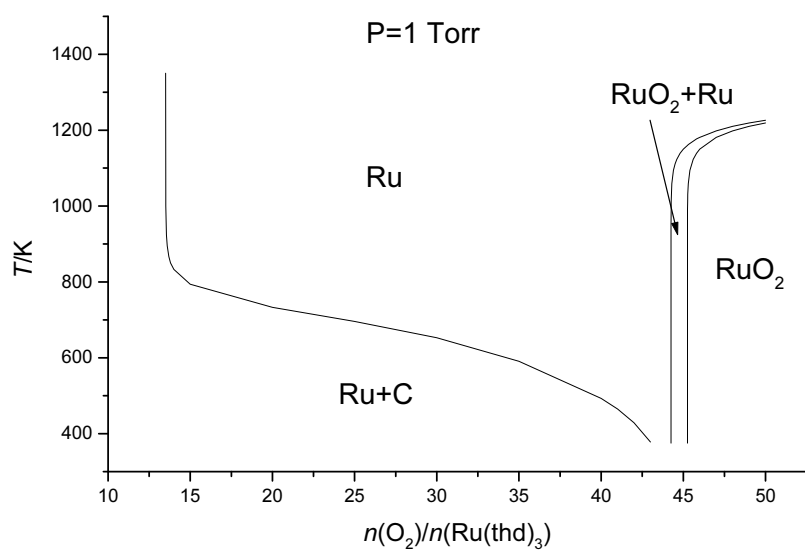


Рис. CVD-диаграмма для системы $\text{Ru(thd)}_3 + \text{O}_2$.

1. S.V. Sysoev, T.N. Cheremisina, L.N. Zelenina, S.V. Tkachev, K.V. Zherikova, N.B. Morozova, N.V. Kuratieva // J Therm Anal Calorim. 2010. V. 101. P. 41-44.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ МОСVD ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА

Доровских С.И., Стабников П.А., Филатов Е.С.,
Зеленина Л.Н., Морозова Н.Б., Игуменов И.К.

Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
reter16@yandex.ru

Магнитооптические пленочные материалы на основе кобальта широко используются как постоянные магниты, в гистерезисных двигателях, узлах радиоаппаратуры и механических удерживающих устройств, в качестве носителей памяти и накопителей информации. МОСVD один из наиболее эффективных методов, позволяющих получить покрытия с заданными характеристиками. Выбор МОСVD предшественника является важной научной задачей, так как параметры покрытия сильно зависят от свойств предшественника, главным образом, от его состава, летучести, термической стабильности и также от параметров осаждения.

В этой связи, нами получен ряд новых комплексов Co(II) с кетоиминами: $\text{Co}(\text{Nacac})_2$, $\text{Co}(\text{N}'\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{Ntmhd})_2$, $\text{Co}(\text{N}'\text{tmhd})_2$ (Nacac – 2-гидроксо-4-иминопентанато(-), $\text{N}'\text{acac}$ – гидроксо-4-метиylimино-пентанато(-), Ntmhd – 2,2,6,6-тетраметил-3-гидроксо-5-имино-гептанато(-), $\text{N}'\text{tmhd}$ – 2,2,6,6-тетраметил-3-гидроксо-5-метиylimино-гептанато(-)) и β -дикетонатные производные с 1,3-диаминопропаном (pda): $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$, $\text{Co}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ (hfac – 1,1,1,5,5,5-гексафторо-пентан-2,4-дионато(-), tmhd – 2,2,6,6-тетраметил-гептан-3,5-дионато(-)), а также дииминатный комплекс кобальта $\text{Co}(\text{N}'\text{acN}'\text{ac})_2$ ($\text{N}'\text{acN}'\text{ac}$ – 2-метиламино-4-метиylimино-пентанат(-)). Все соединения очищены методом вакуумной сублимацией и исследованы методами РСА, элементного анализа и ИК спектроскопии (рис 1.).

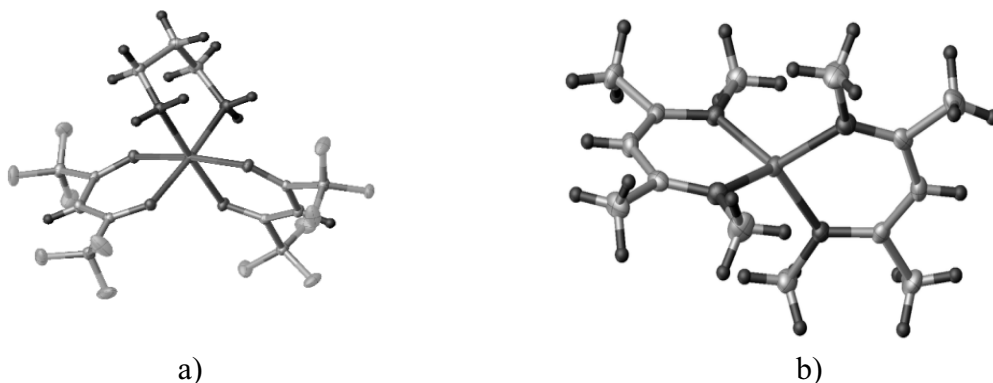


Рис.1. Структура молекул: а - $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$, б - $\text{Co}(\text{N}'\text{acN}'\text{ac})_2$

Термогравиметрический анализ показал, что все комплексы переходят в газовую фазу без разложения. Термодинамические параметры процесса плавления (mp) ($\Delta_{mp}H$, $\Delta_{mp}S^\circ$) и температуры плавления для ряда комплексов были измерены методом Дифференциально-сканирующей калориметрии. Таким образом, показано, что все исследуемые комплексы могут быть использованы в качестве МОСVD предшественников.

Проведены тестовые МОСVD эксперименты по осаждению пленок металлического кобальта с использованием полученных летучих комплексов. Однофазные пленки fcc -Co осаждены из $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ при $T_{\text{evap}} = 130^\circ\text{C}$, $T_s = 300^\circ\text{C}$

и из $\text{Co}(\text{N}'\text{acN}'\text{ac})_2$ при $T_{\text{evap}} = 120\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_s 310 - 330 $^{\circ}\text{C}$. Полученные однофазные металлические пленки были исследованы методами РФА и СЕМ.

Работа проведена в рамках Интеграционным проектом № 64 «Ансамбли наночастиц и тонкопленочные системы упорядочивающихся сплавов на основе металлов платиновой группы: формирование, структура, магнитные свойства» и проекта РФФИ (грант № 12-03-316-20).

СОСТОЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ПРИМЕСЕЙ В НЕКОТОРЫХ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ВЫБОР МЕТОДОВ ИХ ОЧИСТКИ (НА ПРИМЕРЕ ГИДРИДОВ И ХЛОРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ)

Левин Ю.И., Гринберг Е.Е., Котов Д.В.

ФГУП «ИРЕА», Москва, Россия

ireon@mail.ru

Летучие гидриды и хлориды элементов являются одними из основных исходных соединений для получения тонких слоев элементов, оксидов, нитридов, карбидов и других соединений, используемых в технологии полупроводниковых и оптических компонентов. Поэтому для их глубокой очистки необходимо знание химических форм примесей, присутствующих в этих веществах. Это позволяет определить статические характеристики различных методов глубокой очистки, а также оценить их предельные возможности.

Рассмотрены некоторые аспекты образования примесей в некоторых гидридах и хлоридах элементов (бор, кремний, фосфор, мышьяк, селен и др.).

Синтезированы гидриды фосфора, мышьяка, кремния, селена из различных исходных соединений.

Сравнение синтеза гидридов мышьяка и фосфора взаимодействием между их интерметаллическими соединениями с водой с электрохимическим синтезом показало, что примеси серы и селена образуются в обоих случаях в форме серо- и селеноводорода. Однако в случае гидролиза интерметаллидов (арсенида или фосфида магния) до 99,5% образующихся примесей сорбируется на поверхности твердой гидроокиси магния. В случае электрохимического синтеза более 10% присутствующих примесных элементов переходят в образующиеся целевые гидриды. В то же время электрохимический синтез препятствует образованию летучих углеродсодержащих веществ, тогда как при гидролизе углеродных соединений интерметаллидов (карбиды) выделяется ряд редельных и непредельных углеводородов, наиболее эффективная низкотемпературная ректификационная очистка от которых весьма энергоемка.

Исследовано поведение примесей серы при синтезе селеноводорода и селена при синтезе сероводорода взаимодействием элементов с водородом при повышенных температурах. Показано, что примеси с высоким выходом переходят в целевой продукт в форме соответствующих гидридов. Поэтому для повышения эффективности финишной очистки продуктов целесообразно использовать высокочистые по данным примесям элементы. Получение серо-и селеноводорода кислотной обработкой сульфидов или селенидов металлов также приводит к образованию летучих примесей. Кроме того, выход целевых продуктов в последнем методе существенно ниже, что связано с образованием большого количества отходов.

Основными примесями, образующимися при получении хлоридов, являются углеродсодержащие соединения. При этом химический состав и концентрация этих примесей в значительной степени зависит от состава исходного сырья и температурных условий синтеза. В работе рассмотрены условия синтеза и очистки летучих хлоридов. Очистка включает стадии термической обработки синтезированных продуктов, сорбцию на органических и неорганических сорбентах, химическую обработку, высокоэффективную ректификацию, микрофльтрацию от гетерогенных примесей и испарение «со свободной поверхности» без пузырькового кипения.

ТЕХНОЛОГИЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ЛЕТУЧИХ АЛКОГОЛЯТОВ ЭЛЕМЕНТОВ III-V ГРУПП

Гринберг Е.Е., Левин Ю.И., Стрельникова И.Е., Табунова Н.Г., Амелина А.Е.,
ФГУП «ИРЕА», Москва, Россия
insleep@mail.ru

Развитие новых микро- и нанотехнологий в компонентной базе электронной техники, получении керамических материалов различного назначения – конструкционной и функциональной и других областях новой техники требует применения новых исходных веществ. Термин «новые исходные материалы» подразумевает не только новизну химического состава, но и высокую степень чистоты по содержанию примесей. В настоящее время в этих направлениях все более широко используются в качестве исходных реагентов летучие алкоголяты элементов общей формулы $El(OR)_n$. После синтеза содержание примесей металлов в них находится на уровне $10^{-3} \div 10^{-4} \%$ масс.

Особенностью дистиляционно-ректификационных методов очистки алкоголятов является способность ряда из них образовывать смешанные двух- и более элементные соединения, содержащие фрагменты типа $El'-O-El''$, а также ди- или тримеры. Это относится, в частности, к алкоголятам алюминия и титана. Наличие таких фрагментов приводит к эффекту снижения коэффициентов разделения в системах «жидкость-пар» для примесей. В частности, расчет коэффициента разделения для примеси кремния в системе на основе изопропилата алюминия для соединения типа $[(C_3H_7O)_2Al-O-Si(C_3H_7O)_3]$ дал значение этого параметра, близкое к 1. Термообработка алкоголятов, обладающих термической стабильностью, может служить эффективным методом предочистки от ряда примесей металлов за счет разложения их термолабильных примесей и переходом в нелетучую форму.

При очистке алкоголятов бора в двухфазной трехкомпонентной системе $B(OR)_3-ROH-HCl$. спиртовая фаза, насыщенная HCl , является экстрагентом примесей металлов с высокими коэффициентами распределения для примесей металлов которые концентрируются в спиртовой фазе в виде солянокислых комплексов ($MeCl_n$).

Так как высокочистые летучие алкоксипроизводные указанных выше элементов относятся к продуктам малотоннажной химии и принадлежат к одному классу соединений, весьма привлекательно использование гибких технологических схем для их получения. Это дало бы значительную экономию единиц используемого оборудования, а также энерго- и трудозатрат. Исследование очистки ряда алкоголятов с использованием на финишной стадии одного оборудования показало, что предыдущие очищаемые соединения оставляют на оборудовании трудноудаляемые «фоновые» примеси, которые загрязняют последующие соединения. Для получения высокочистых алкоголятов следует придерживаться принципа «одно вещество (соединения одного элемента) – одна установка».

Рассмотрены вопросы оптимизации технологических схем получения алкоголятов бора, алюминия, титана, германия, кремния особой чистоты и изготовлено оборудование из высоко устойчивых конструкционных материалов – коррозионностойких сталей и синтетического кварца..

В результате проведенных исследований были созданы технологические установки, позволившие получить продукты, с содержанием примесей отдельных элементов на уровне $10^{-5} \div 10^{-6} \%$ масс.

ВОЗМОЖНОСТИ УЛУЧШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА КВАРЦЕ

Жаданов В.Б., Сеник Б.Н., Жаданов Б.В., Гринберг Е.Е., Стрельникова И.Е.
ФГУП «ИРЕА», Москва, Россия
ireon@mail.ru

Рассмотрены вопросы подготовки поверхности пластин и кварца к нанесению тонких слоев оксида кремния из паровой фазы с использованием в качестве источников тетрахлорида кремния и тетраметоксисилана. Методом ИК-спектроскопии проведена оценка возможности количественного определения поверхностного загрязнения пластин примесями промышленных масел и других углеродсодержащих соединений. Исследовано влияние применения различных галогеноуглеводородов на скорость отмывки поверхностей. Показана существенно более высокая эффективность применения в этих целях паро-жидкостной очистки по сравнению с кипячением в этих галогеноуглеводородах, спиртах и этиловом и изопропиловом спиртах.

Определена возможность регенерации отмывочных растворов методами ректификации и дистилляции. Исследованы равновесия бинарных растворов на основе высших углеводородов и промышленных масел и отмывочных компонентов.

Методом парофазного гидролиза тетрахлорида кремния и тетраметоксисилана при низких температурах (до 300°C) получены тонкие слои диоксида кремния на поверхности кварца. Показано, что скорость осаждения при использовании тетраметоксисилана существенно ниже, чем для тетрахлорида кремния. Для сравнения была исследована возможность осаждения с использованием тетраэтоксисилана при тех же температурах. При этом было выявлено отсутствие осаждения слоев диоксида кремния. Таким образом, наиболее перспективными для данного метода осаждения являются тетрахлорид кремния и тетраметоксисилан.

Изучено влияние предварительной подготовки пластин для осаждения на качество получаемых слоев. При использовании паро-жидкостной очистки поверхности получены тонкие слои диоксида кремния с более низким содержанием поверхностных дефектов, чем с использованием отмывки кипячением.

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ ФЕНИЛЬНОЙ ГРУППЫ В МОЛЕКУЛЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

¹Никулина Л.Д., ¹Сысоев С.В., ¹Ермакова Е.Н., ²Рахлин В.И., ¹Косинова М.Л.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

Кремнийорганические соединения (КОС) широко применяются в микроэлектронике для решения различных задач, одной из которых является получение многофункционального материала на основе карбонитрида кремния. Наиболее эффективный способ получения слоев карбонитрида кремния - плазмохимическое осаждение из газовой фазы (PECVD), где в качестве предшественников используются летучие азотсодержащие кремнийорганические соединения. Одним из наиболее важных моментов при разработке процессов CVD является анализ и характеристика исходных веществ с использованием комплекса физико-химических методов исследования: элементного анализа и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ИК - и УФ – спектроскопии; комплексного термического анализа (КТА). Давление паров определяли статическим методом с мембранным нуль манометром. Ранее были исследованы кремнийазотсодержащие соединения – аминосиланы $\text{R}_x\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)_{4-x}$ и N-органил-N,N-бис(триметилсилил)амины $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}$ [1]. В данной работе рассматриваются 4 вещества, относящиеся к трем классам КОС – силанам Me_3SiPh , аминосиланам Me_3SiNHPh , $\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{Ph}$ и дисилазанам $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPh}$. Элементный анализ на Si, C, N, H и ЯМР спектроскопия показали, что все вещества представляют собой индивидуальные соединения, а разработанные методы синтеза в Иркутском институте химии СО РАН пригодны для их наработки. Методом ИК спектроскопии исследован качественный и количественный состав веществ, а также их строение (рис. 1):

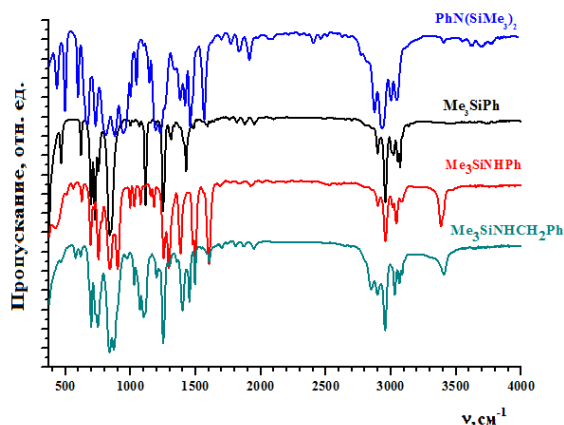


Рис. 1. ИК спектры Me_3SiPh , Me_3SiNHPh , $\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{Ph}$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPh}$

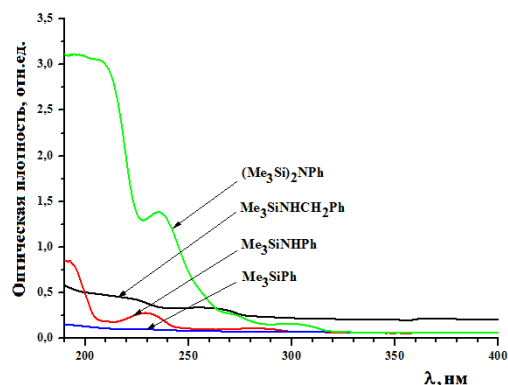


Рис. 2. УФ спектры Me_3SiPh , $\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{Ph}$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPh}$

Результаты исследования чувствительности изучаемых веществ к УФ излучению представлены на рис. 2. Установлено, что в изученном интервале (200-800 нм) введение в молекулу фенильного радикала приводит к расширению области спектральной чувствительности материала к УФ излучению в области 210-300 нм за счет π - π^* переходов в бензольном кольце. Для всех исследуемых соединений область спектральной чувствительности веществ к УФ излучению находится в интервале 200 ÷ 320 нм. Методом КТА, включающим дифференциально-термический анализ,

дифференциально-термогравиметрический анализ, изучено поведение всех веществ при нагревании до 500 °С в инертной атмосфере гелия. Показано, что введение фенильного радикала в молекулу вещества способствует повышению термической устойчивости соединений. Все они являются летучими соединениями в исследуемом интервале температур (рис. 3).

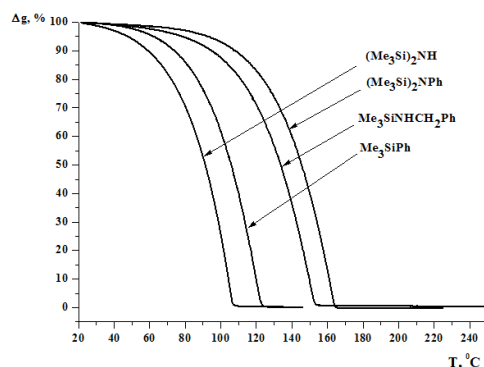


Рис. 3. Зависимость потери массы Δg от температуры $T^{\circ}\text{C}$
 Me_3SiPh , $\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{Ph}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPh}$.

Для более детальной характеристики процессов, протекающих с веществами при нагревании нами проведено термодинамическое исследование давления насыщенного пара четырех соединений (табл. 1). Показано, что все вещества обладают достаточной летучестью и термической устойчивостью для осуществления процессов CVD и могут быть рекомендованы в качестве прекурсоров получения пленок карбонитрида кремния.

Таблица 1

Температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические характеристики процесса испарения кремний-азот-содержащих соединений

Вещество	$\text{Ln}P(\text{Атм.}) = A - B/T$		$\Delta H^{\circ}_{\text{исп}}$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{\text{исп}}$ Дж/мольК	Интервал $T^{\circ}\text{C}$
	A	B			
PhNHSiMe_3	11,58	5528	46 ± 1	96 ± 2	39 - 179
Me_3SiPh	11,9	5270	$44 \pm 0,5$	99 ± 1	25 - 128
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPh}$	11,9	5970	$49,6 \pm 0,6$	99 ± 1	48 - 178
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	11,3	4500	$37,4 \pm 0,4$	94 ± 1	17 - 110

Авторы выражают благодарность Алферовой Н.И. и Юшиной И.В. (ИНХ СО РАН) за снятие ИК- и УФ- спектров.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ №13-03-01198.

1. Кузнецов Ф.А., Воронков М.Г., Борисов В.О., Игуменов И.К., Каичев В.В., Кеслер В.Г., Кириенко В.В., Кичай В.Н., Косинова М.Л., Кривенцев В.В., Лебедев М.С., Лис А.В., Морозова Н.Б., Никулина Л.Д., Рахлин В.И., Румянцев Ю.М., Смирнова Т.П., Суляева В.С., Сысоев С.В., Титов А.А., Файнер Н.И., Цырендоржиева И.П., Чернявский Л.И., Яковкина Л.В. «Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники», Серия «Интеграционные проекты СО РАН». Издательство СО РАН, 2013. ISBN 978-5-7692-1272-7 (Вып. 37), 978-5-7692-0669-6.

СVD ПЛЕНОК ОКСИДОВ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ – НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Смирнова Т.П., Яковкина Л.В., Борисов В.О., Кичай В.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Научный и практический интерес к пленкам оксидов металлов обусловлен широкими возможностями их прикладного применения в качестве материалов, обладающих высокой прочностью и износостойкостью, термостойкостью, химической устойчивостью и стабильностью к излучениям, ионной проводимостью и др. Возникший в последнее десятилетие интерес к пленкам оксида гафния и твердым растворам на их основе, в первую очередь, вызван необходимостью получения материалов с высоким значением диэлектрической проницаемости («*high-k*»-диэлектрики) для технологий микро- и нано-электронных устройств. Пленки оксидов металлов получали МО CVD методом (химическое осаждение из газовой фазы) из летучих комплексных соединений 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионата гафния $\text{Hf}(\text{thd})_4$, скандия $\text{Sc}(\text{thd})_3$ и лантана $\text{La}(\text{thd})_3$.

В докладе будут рассмотрены результаты исследования фазообразования в пленочных структурах двойных оксидов, синтезируемых в системах Hf-Sc-O и Hf-La-O , изучения их химического, фазового состава, структуры и физико-химических свойств.

Для исследования пленок применен комплекс современных аналитических методов: эллипсометрия, рентгеновская дифракция (синхротронное излучение)-РД, рентгенфотоэлектронная-РФЭС, энергодисперсионная-ЭДС, ИК-, КР- спектроскопия, атомно-силовая микроскопия- АСМ и электрофизические методы.

Система Hf-Sc-O .

Проведен анализ структурных данных пленок HfO_2 и двойных оксидов, формирующихся при их легировании скандием. Легирование HfO_2 скандием модифицирует моноклинную структуру. Из данных, полученных методами РД и РФЭС следует, что в процессе соосаждения двух прекурсоров, содержащих Hf и Sc происходит образование непрерывного ряда твердых растворов (рис. 1). В области концентраций Sc от ~9 до ~14 ат. % Sc при 600°C формируется пленка химического соединения с узкой областью гомогенности ($\text{Hf}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$), имеющая максимальное значение $k=42$ и минимальные токи утечки $J \sim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$. Пленки двойных оксидов имеют нанокристаллическую структуру с размером нанокристаллов менее 10 нм, из которых формируются кристаллические блоки размером 100-200 нм. (рис.2).

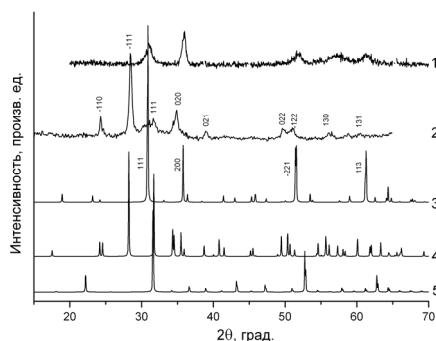


Рис. 1. Дифрактограммы: пленки $(\text{HfO}_2)_{0.84}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.16}$ с 14 ат. % Sc –(1), пленки HfO_2 моноклинной модификации –(2), тройного соединения $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (PDF 77-744) (3), HfO_2 моноклинной модификации (PDF 5738) (4) и кубического Sc_2O_3 (PDF 41-264) (5)

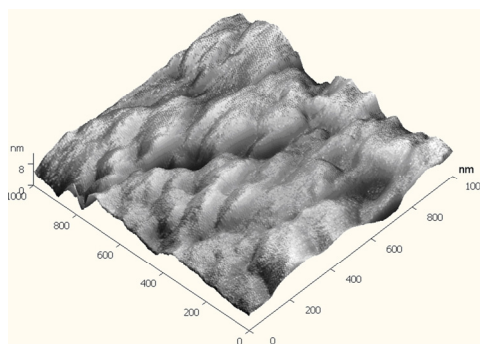


Рис. 2. АСМ изображение морфологии поверхности пленки

Система Hf-La-O

Разработан МО CVD процесс синтеза пленок $\text{La}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ соосаждением из летучих металл-органических соединений $\text{Hf}(\text{thd})_4$ и $\text{La}(\text{thd})_3$. По данным РФЭС пленки имеют однородный по толщине и площади элементный состав.

Показано, что структура пленок зависит от концентрации лантана. При $C_{\text{La}} \leq 4$ ат. % (линия 3) формируются двухфазные пленки, состоящие из HfO_2 моноклинной и кубической структуры, а при $C_{\text{La}} = 30$ ат. % (дифрактограмма 8) наблюдалось формирование смеси $\text{La}_x\text{HfO}_{1-x}\text{O}_y$ (флюорит) и La_2O_3 (кубическая структура).

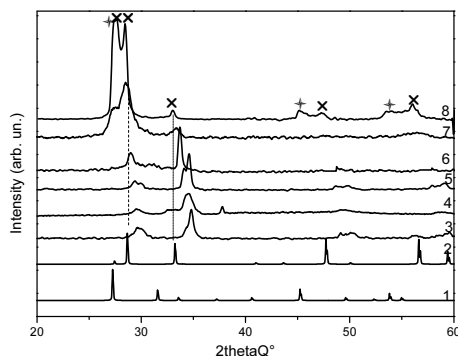


Рис. 3. Сравнение порошкограмм (1) La_2O_3 (куб. структура) и (2) $\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$ (пирохлор) с РД пленок с $C_{\text{La}} = 2.0, 7.3, 9.0, 12, 18$ and 33 ат. %, линии 4-7, соответственно

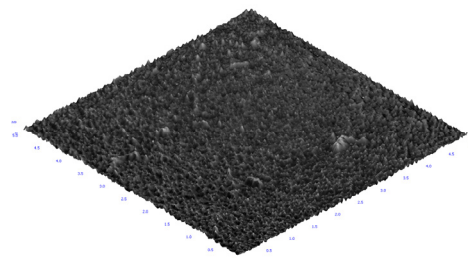


Рис. 4. Типичный вид морфологии поверхности пленок со структурой флюорита: шероховатость - 2 нм

В интервале концентраций лантана от ~ 4 to 15 ат. % формируются пленки твердых растворов кубической (разупорядоченной флюорито-подобной) структуры (дифрактограммы 4-6). При $C_{\text{La}} = 16-18\%$ (линия 7) наблюдалось образование пленок со структурой пирохлора ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$). Пленки имеют компактную наноструктурированную поверхность с зернами пирамидальной формы размером 10-30 нм. Средняя шероховатость поверхности составляет 2 нм. Размер нанокристаллов, оцененный по формуле Шерера, равен ≈ 5 нм.

На рис. 5 приводится зависимость диэлектрической константы от концентрации лантана в пленке. На данной зависимости наблюдается резкое уменьшение диэлектрической константы при $C_{\text{La}} = 15.5$ ат. %. Такое резкое изменение физических свойств материала наблюдается при фазовом переходе беспорядок-порядок (фазовый переход 2-го рода): в данном случае переход от разупорядоченной структуры флюорита к упорядоченному пирохлору.

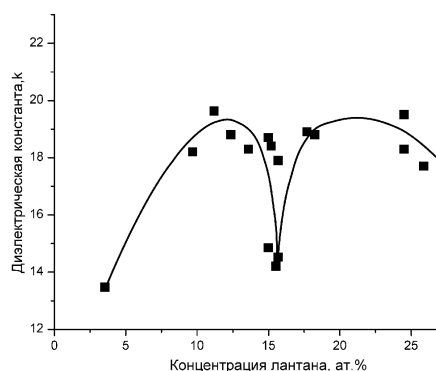


Рис. 5. Зависимость k от концентрации La в пленке

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ: №12-03-00131.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ ДИЭЛЕКТРИКА HfO_2 ДЛЯ МДП-СТРУКТУР НАНОЭЛЕКТРОНИКИ В ПРОЦЕССЕ P-ALD: ТЕХНОЛОГИЯ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мяконьких А.В., Рогожин А.Е., Руденко К.В.,

Лукичев В.Ф., Орликовский А.А.

Физико-технологический институт (ФТИАН) РАН, Москва, Россия

rudenko@ftian.ru

Применение новых диэлектрических материалов в кремниевых интегральных приборах по мере уменьшения их размеров в ультрабольших ИС диктуется законами масштабирования и физическими ограничениями традиционного SiO_2 как изолятора в ультратонких слоях. В полевых нанотранзисторах подзатворный диэлектрик на основе SiO_2 становится туннельно-тонким при проектных нормах ИС менее 90 нм ($d_{\text{SiO}_2} = 1.2$ нм), что приводит к недопустимо высокому тепловыделению. Промежуточным решением для 65-нм транзисторов стал SiON , однако для УБИС с нормами 45 нм и менее требуются материалы с еще большей диэлектрической проницаемостью (high-k диэлектрики), позволяющие увеличить толщину слоя в МДП-структуре без потери эффективности управления каналом транзистора. Наиболее продвинутым кандидатом, удовлетворяющим разнообразным требованиям для подзатворного диэлектрика, является диоксид гафния HfO_2 и многослойные диэлектрики (стеки) на его основе [1]. Именно такие структуры были использованы компанией Intel Co., начиная с 45-нм МДП-транзисторов. Существуют несколько технологий [1], потенциально пригодных для формирования качественного слоя HfO_2 на кремнии – золь-гель метод, ВЧ-магнетронное напыление, e-beam испарение мишени, химическое осаждение из газовой фазы MOCVD, атомно-слоевое осаждение ALD в термическом режиме. Последний метод демонстрирует наилучшие электрические характеристики у тонких слоев HfO_2 .

В настоящей работе исследовалось плазмо-стимулированное атомно-слоевое осаждение (P-ALD) подзатворного диэлектрика HfO_2 на $\text{Si}(100)$, позволяющее существенно снизить температуру процесса роста. Предполагалось также, что данный фактор позволит улучшить качество границы HfO_2 – Si, аналогично [2]. Технологический процесс был реализован на установке FlexAl (Oxford Instruments, UK), обладающей возможностями проведения как термических, так и плазмо-стимулированных ALD-процессов. В качестве металлоорганического прекурсора был применен тетраэтилметиламид гафния (ТЕМАН), на шаге окисления использовалась плазма O_2 низкого давления. Источник плазмы достаточно удален от поверхности пластины, так что баланс частиц в диффузионной зоне истечения плазмы смещен в сторону атомарных радикалов O^* . Атомно-слоевой синтез HfO_2 проводился при температурах подложки 250 - 300 $^\circ\text{C}$, толщина выращенных слоев – 2 - 50 нм. Для контроля *in situ* процесса роста использовалась спектральная эллипсометрия в диапазоне длин волн 245-1000 нм; программное обеспечение эллипсометра Woolam M-2000X синхронизировало измерения в паузе между циклами P-ALD. Зависимость скорости роста пленки от числа ALD-циклов приведена на Рис. 1. Оптические константы пленки для измерений толщины *in situ* были получены предварительно при исследовании толстых (40-50 нм) пленок оксида гафния, выращенных при тех же параметрах процесса. Наблюдается линейный рост толщины пленки от числа циклов со скоростью 0.110 – 0.115 нм/цикл. Таким образом, эллипсометрический контроль подтверждает атомно-слоевой характер роста оксида гафния в исследуемом процессе. Отклонения от этой скорости в начале роста являются особенностями эллипсометрии в варианте *in situ*, при отсутствии учета изменений оптических констант материала в переходном слое на границе Si- HfO_2 .

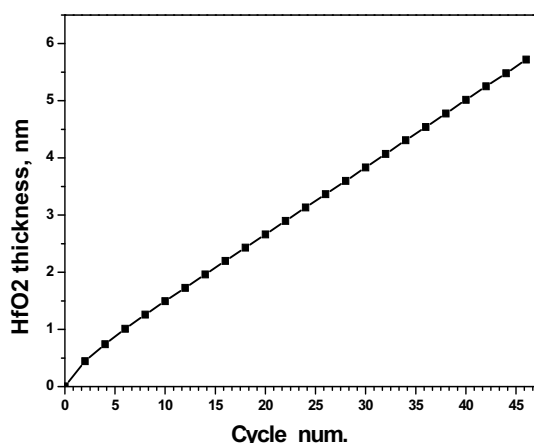


Рис. 1. Мониторинг роста слоя HfO_2 эллипсометрией в процессе ALD-роста

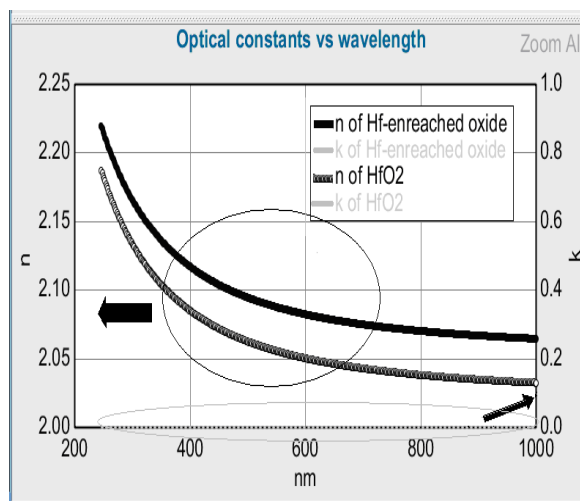


Рис. 2. Оптические константы пленок оксида гафния, синтезированных в процессе P-ALD

Спектральная эллипсометрия слоев HfO_2 (40-50 нм) ex situ позволяет контролировать отклонения от стехиометрии (Рис. 2). В оптимальных процессах были синтезированы пленки, оптические константы которых $n = 2.04$, $k = 0.00$ @ $\lambda = 632.8$ нм соответствовали стехиометрическому оксиду гафния HfO_2 [3]. Морфология пленок изучена методом AFM.

Электрические свойства диэлектрика HfO_2 исследованы I-V-метрией в составе МДП-структур $\text{W}/\text{HfO}_2/\text{Si}$ (Рис. 3). Проведены также электрофизические измерения пленки оксида высокочастотной C-V-метрией (Рис. 4).

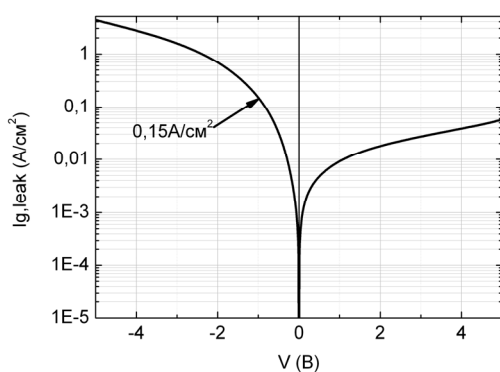


Рис. 3. I-V характеристики подзатворного диэлектрика HfO_2 , $d = 4.2$ нм

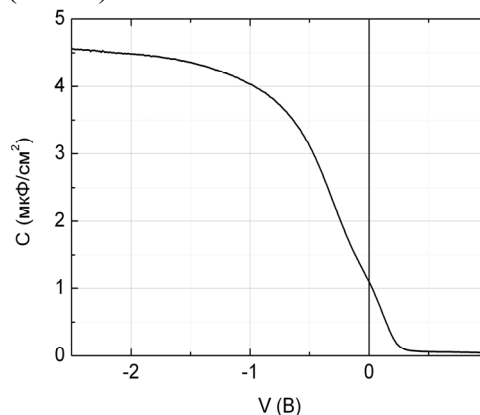


Рис. 4. C-V характеристики подзатворного диэлектрика HfO_2 , $d = 5$ нм

Получены значения относительной диэлектрической проницаемости осажденного HfO_2 $\epsilon = 23-25.2$, токи утечки $I_{\text{leak}} = 0.15 \text{ A/cm}^2$ @ $V = 1\text{B}$, $d = 4.2$ нм, пробивные напряжения $> 4 \text{ MB/cm}$, что отвечает требованиям ITRS для 22-нм транзисторов. Плотность зарядовых состояний на границе между диэлектриком и кремнием $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Высокие значения плотности ловушек на границе означают необходимость дополнительной подготовки поверхности перед ALD-процессом и, возможно, введения переходного буферного слоя толщиной 0.5-1 нм.

1. J.H. Choi et al. // Materials Science and Engineering R, **72** (2011), p.97–136.
2. R. Suzuki et al. // J. Appl. Phys., **112**, (2012), p. 084103.
3. R. Rammula, J. Aarik, H. Mandar. // Appl. Surf. Science, **257** (2010), p. 1043–1052.

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ГАФНИЯ И АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Лебедев М.С., Семянников П.П., Трубин С.В., Прозоров П.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

lebedev@niic.nsc.ru

Представлен перспективный вариант метода химического осаждения из газовой фазы – метод атомно-слоевого осаждения, позволяющий осаждать сверхтонкие пленки материалов широкого диапазона свойств [1,2]. Разработана и изготовлена экспериментальная установка, проведены эксперименты.

Осаждение проводилось на кремниевых (100) подложках площадью 1–2 см² после химического полирующего травления, конечной стадией которого являлась обработка в 10%-ном водном растворе HF. Для осаждения тонкопленочных покрытий в качестве исходных использованы летучие координационные соединения: 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат гафния Hf(thd)₄ и трис-ацетилацетонат алюминия Al(acac)₃. Процесс проводился как в отсутствие газа-окислителя, так и с добавлением кислорода или паров воды. Температура в зоне реакции варьировалась в диапазоне 350°C – 550°C, в зоне источников исходных соединений – 100°C – 190°C.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия применена для исследования состояния Hf в осажденной пленке. 4f уровень гафния расщепляется на два подуровня Hf4f_{7/2} и Hf4f_{5/2} с энергией связи 16.74 и 18.40 эВ соответственно, что по литературным данным [3] относится к состоянию Hf⁴⁺ в связи Hf–O. Разница между уровнями спин-орбитального расщепления составляет 1.66 эВ.

Использование метода атомно-силовой микроскопии показало, что пленки HfO₂ получают нанокристаллическими. Шероховатость составляет 2.4 нм.

Методом лазерной эллипсометрии показано, что может быть достигнута воспроизводимость процесса с точки зрения скорости роста и равномерности по площади пластин.

Из спектров комбинационного рассеяния видно, что природа углерода, содержащегося в полученных пленках близка, поскольку соотношение D и G пиков примерно одинаково. Наличие таких пиков характерно для углерода в фазе графита [4]. Наблюдается существенное снижение интенсивности этих пиков при уменьшении температуры источника исходных соединений (примерно в 100 раз при разнице толщин пленок примерно в 5 раз). Это свидетельствует о более полном разложении исходных соединений при использовании меньшего давления их паров.

Из полученных в предварительных экспериментах данных можно сделать вывод, что разработанная и изготовленная установка может быть использована для атомно-слоевого осаждения пленок с заданными свойствами.

1. Puurunen R.L. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. 121301;
2. Leskela M., Ritala M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V.42. P. 5548-5554;
3. Смирнова Т.П., Каичев В.В. и др. // Неорг. матер. 2008. Т.44, №9. С. 1086;
4. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2001. V.64. 075414;

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ PECVD ИЗ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА И ПОДВЕРГНУТЫХ ГАЗОАБРАЗИВНОМУ ИЗНАШИВАНИЮ

В.Р. Шаяпов, Румянцев Ю.М., Дзюба А.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
shayapov@niic.nsc.ru

Особое направление современного прикладного материаловедения – получение твердых защитных покрытий на солнечных элементах, оптических изделиях. В качестве перспективного материала для таких покрытий рассматриваются пленки карбонитрида кремния SiC_xN_y , получаемые из кремнийорганических соединений в процессах химического осаждения из газовой фазы.

Изучение газоабразивной эрозии под действием ударов твердых частиц чрезвычайно важно при разработке новых покрытий. Интерес к этой тематике виден по публикациям последних лет в ведущих международных журналах [1]. В подобных работах представлены результаты изучения многих пленочных и массивных материалов, а также приведены сведения о физике эрозионного газоабразивного износа. Тем не менее, отсутствуют данные об оптическом отклике поверхностей, подвергнутых обработке в потоке твердых частиц. В [2] представлены данные по газоабразивной обработке оксидных пленок, причем критерием износа было уменьшение коэффициента пропускания пленок, как наиболее важного функционального параметра.

В данной работе изучены закономерности изменения оптических характеристик пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$ после испытаний в потоке частиц песка. Пленки осаждались на подложки Si (100) методом плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы (PECVD). Серия образцов для исследований получена путем изменения температуры в реакторе в широких пределах (70-800 °C). Основные параметры испытаний изложены в [2]. Испытания проводились под действием потока частиц песка размером 0,1-1 мм. Угол атаки – 45°. Такой угол обеспечивает почти равные вклады от вдавливания и царапания при воздействии частиц на поверхность образца. Изменения поверхности пленок до и после испытаний исследованы методами сканирующей электронной и силовой зондовой микроскопии. Оптические характеристики исследовались методами спектрофотометрии отражения и лазерной нулевой эллипсометрии. Показано, что спектры зеркального отражения пленок, подвергнутых газоабразивному износу, имеют более низкую интенсивность. Уменьшение интенсивности отраженного света может использоваться как критерий износа по признаку появления рассеяния света. Результаты решения обратных задач эллипсометрии в модели эффективной однослойной пленки показали необычные значения эффективных констант пленки и подложки, которые несут важную информацию о состоянии поверхности. Полученные результаты являются первичными, исходными для более глубокого изучения оптического отклика от шероховатых, рассеивающих свет поверхностей, имеющих нерегулярный рельеф. По полученным результатам сформулированы рекомендации по применению пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$ в оптике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа № 24, проект № 71)

1. Wong C.Y., Solnordal C., Swallow A. et al. // Wear. 2012. V. 276-277. P. 1-15.
2. Niederwald H., Laux S., Kennedy M., et al. // Appl. Opt. 1999. V. 38, N. 16. P. 3610-3613.

ТЕРМИЧЕСКОЕ И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ МЕДИ С ПОМОЩЬЮ СОВМЕЩЕННОГО СИНТЕЗА-ПЕРЕНОСА КАК МОДИФИКАЦИИ МОСVD

Поляков М.С., Бадалян А.М., Игуменов И.К.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

maxpol@niic.nsc.ru

Среди разнообразных физико-химических методов синтеза тонкопленочных материалов особое место занимает технология химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapour Deposition - CVD). Это одна из наиболее эффективных, гибких, легко управляемых и, вследствие этого, наиболее перспективных технологий для создания промышленных образцов тонких и ультратонких покрытий.

Большой интерес вызывает известная модификация этой технологии с применением летучих металлоорганических соединений в качестве основных химических реагентов при синтезе пленок (МОСVD). Традиционный МОСVD-процесс требует довольно сложного предварительного синтеза летучего реагента, его выделения, сублимационной очистки и пр.

Еще одной проблемой, связанной со значительным прогрессом в области современных микроэлектронных приборов и структур, является переход в наноразмерный диапазон и к большим аспектным соотношениям рабочих поверхностей, подлежащих металлизации.

Разумно предположить, что эффективность заполнения таких рельефов может быть достигнута с применением в качестве летучих реагентов (прекурсоров) малоразмерных металлокомплексов, образованных малыми (2–5-атомными) молекулами-лигандами. Наиболее подходящими в этом смысле являются карбонильные и карбонилгидридные комплексы, гомологичные им формиаты или же производные аммиака, амиды и имидазы, гидразиды металлов. Однако стабильных карбониллов и аммиакатов некоторых металлов (например, меди) не существует, а формиатные комплексы легко полимеризуются и теряют летучесть. Кроме того, многие карбонилы и аммиачные производные взрывчаты и ядовиты, что затрудняет их использование в МОСVD-процессах напрямую.

Для решения поставленных проблем нами предложен метод совмещенного синтеза-переноса (ССП), сущность которого состоит в объединении в одном объеме реактора двух процессов: синтеза летучего металлокомплекса и его переноса на подложку с последующим образованием металлического слоя на ее поверхности. Технология совмещенного синтезе-переноса заключается в проведении газотранспортного процесса за счет протекания гетерогенной реакции между летучим комплексообразующим реагентом и твердым металлсодержащим веществом (комплексообразователем). Температурные условия в зоне синтеза (термическая активация) подбираются такие, чтобы происходил эффективный процесс образования металлокомплекса и его сублимации в газовый поток.

Такой подход не только снимает вышеописанные сложности традиционного МОСVD, но и имеет ряд дополнительных преимуществ. К ним относится возможность применения нетермических методов активации, что обеспечивает протекание неравновесных процессов газогетерогенного комплексообразования и позволяет использовать в качестве лигандов свободнорадикальные, ионизованные или возбужденные состояния летучего предшественника, что в свою очередь позволяет проводить процесс осаждения в более мягких температурных условиях. Более того, принцип СПП конструктивно позволяет разместить в едином реакционном объеме и попеременно подключать

несколько комбинаций реагентов, формируя, таким образом, структуры слоев различного состава за одну технологическую операцию. Технология ССП объединяет преимущества совокупности методов: MOCVD, PE CVD, газотранспортных процессов Патена-Райса по получению металлических покрытий, используя радикальные реакции, транспортных реакций (процесс Монда по очистке никеля).

Объектом исследования являлись медные покрытия, полученные с помощью метода совмещенного синтеза-переноса. Осаждение медных слоев проводили в разработанном нами кварцевом цилиндрическом реакторе. Откачка реактора производилась форвакуумным насосом до остаточного давления ~ 0.1 Па. В качестве газов-носителей использовался аргон. Прекурсор получали непосредственно в реакторе путем пропускания паров муравьиной кислоты через мелкодисперсную насыпку металлосодержащего вещества (Cu/CuO). Нагревание зоны синтеза до 120°C позволяет обеспечить эффективный синтез медьсодержащих комплексов. Далее образованный прекурсор сублимируется с поверхности Cu/CuO и попадает на нагретую до 300°C подложку, на которой происходит его разложение на металл и газообразные продукты, которые удаляются вниз по потоку совместно с газом-носителем. Наряду с термической активацией металлосодержащего вещества, проводилась дополнительная активация образующегося прекурсора путем воздействия СВЧ-разряда.

В результате экспериментов как при термической, так и при плазменной активации были получены медные покрытия на кремниевых и кварцевых подложках.

Оптический спектр поглощения медных пленок, полученных при разных временах осаждения, показал наличие широкой полосы в области 585 нм, что соответствует длине волны поверхностного плазмонного резонанса наноразмерных частиц меди. Сдвиг максимума поглощения в красную область обуславливается образованием фазы оксида Cu_2O на поверхности медных наночастиц. Поскольку во всех случаях на спектрах не наблюдается смещение максимума поглощения, то качественно можно говорить о том, что химический состав пленки постоянен и процесс осаждения стабилен.

По данным РФЭС и дифракции синхротронного излучения для образцов, полученных при термической и плазменной активации, пленки имеют плотноупакованную зернистую структуру, медь в пленках находится в металлическом состоянии Cu^0 .

С помощью SEM было показано, что средний диаметр зерен при термической активации составляет 60 нм, в то время как при плазменной – 30–35 нм. В то же время плазменное воздействие по данным лазерной интерферометрии уменьшает толщину пленки в 1,7 раза по сравнению с термически полученной пленкой. Рассчитана средняя скорость осаждения при двух режимах: термической и плазменной активации.

Таким образом, было выявлено, что воздействие СВЧ-разряда не оказывает влияния на химический состав и структуру металлического покрытия, однако приводит к изменению его морфологии и скорости осаждения по сравнению с термической активацией.

Работа осуществлена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-01018-а).

ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ТОНКИХ СЛОЕВ КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ В РЕАКТОРЕ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Чагин М.Н., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Разработан процесс синтеза тонких слоев карбонитрида кремния при разложении легколетучих азотосодержащих кремнийорганических соединений в индуктивно связанной плазме ВЧ-разряда. В работе использовалась полупромышленная плазмохимическая установка, первоначально созданная для травления кремниевых подложек диаметром 100 мм. Установка была реконструирована для проведения процессов роста диэлектрических слоев и изучения этих процессов. Установка имеет металлический реактор диаметром 300 мм, 4 канала для подачи технологических газов, откачную систему и 2 ВЧ генератора с частотой 13,56 МГц мощностью 1000 Вт каждый, создающих ICP плазму. Реконструкция установки включала создание канала подачи в реактор паров кремнийорганического соединения (источник жидкого вещества, регулировка потока, запорная арматура) и изменение нагреваемого пьедестала под подложки любого диаметра.

В данной установке проведены серии опытов по синтезу слоев карбонитрида кремния на кремниевых подложках из смеси гексаметилдисилазана и аргона. Интервал изменения температуры подложки в опытах составлял 100-400 °С, мощность ICP плазмы 100-500 Вт. Получены однородные слои состава SiC_xNyHz толщиной 200-300 нм с коэффициентом преломления 1,65-1,85, шириной запрещенной зоны 2,75-2,95 eV, прозрачностью до 95% в области длин волн 500-2000 нм.

Основная особенность синтеза слоев в реакторе с индуктивно связанной плазмой по сравнению с обычной ВЧ-плазмой состоит в большей однородности получаемых слоев. Кроме того, зависимость скорости роста и измеренных свойств слоев карбонитрида кремния от задаваемых параметров процесса (температура подложки, мощность плазмы) выражена существенно слабее, чем в обычном плазмохимическом процессе. За счет более высокой плотности ICP-плазмы те или иные измеряемые свойства слоев удастся получить при более низкой температуре синтеза и задаваемой мощности плазмы одновременно это обстоятельство ограничивает диапазон возможных изменений параметров процесса.

Работа выполнена при поддержке Президиума СО РАН (интеграционный проект СО РАН–Тайвань № 5).

ПЛЕНКИ ОКСИКАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ: СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА

¹Файнер Н.И., ¹Плеханов А.Г., ²Голубенко А.Н., ¹Румянцев Ю.М.,
¹Максимовский Е.А., ¹Шаяпов В.Р., ¹Кузнецов Ф.А.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
nadezhda@niic.nsc.ru

Впервые разработан метод получения нанокompозитных пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния переменного состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ плазмохимическим разложением кремнийорганического соединения гексаметилдисилазана (ГМДС) в смесях с гелием, кислородом или азотом с различным их соотношением: ГМДС + $\text{O}_2 + 4\text{N}_2$, ГМДС + $\text{He} + \text{O}_2$, ГМДС + $\text{O}_2 + x\text{N}_2$ в области температур 373-973 К.

Проведено термодинамическое моделирование CVD процессов в пятерной системе Si-C-N-H-O с использованием исходных газовых смесей ГМДС + $\text{O}_2 + 4\text{N}_2$, ГМДС + $\text{He} + \text{O}_2$, и ГМДС + $\text{O}_2 + x\text{N}_2$ в широком интервале температур от 300 до 1300 К при $P_{\text{общ.}} = 6(7) \times 10^{-2}$ Торр. Выявлены области условий, при которых вместе с нитридом кремния, диоксидом кремния, карбидом кремния соосаждается также углерод (графит). Этот набор соединений соответствует твердому четверному соединению $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$, образование которого возможно ожидать при этих условиях синтеза.

Введение кислорода в азотсодержащую газовую фазу позволило плавно изменять химический и фазовый состав синтезированных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$: уменьшать концентрацию водорода и углерода как связанного, так и в виде выделений нанокристаллического графита, увеличивать концентрацию кремния, азота, что способствует большей вариации функциональных свойств: механических, электрофизических и оптических. Выяснено, что азот, входящий в состав газовой смеси, способствует уменьшению содержания углерода в пленках за счет протекания в газовой фазе во время горения ВЧ плазмы реакций с получением летучих продуктов $(\text{CN})_2$, CH_4 , CO , $\text{H}_2(\text{H})$.

Установлено, что полученные пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ являются нанокompозитными, в аморфной части которых распределены нанокристаллы, принадлежащие выявленным фазам: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$ и графита.

Пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, полученные плазмохимическим разложением перечисленных выше исходных газовых смесей, обладают прекрасными оптическими свойствами: вариацией показателя преломления пленок от 1.43 до 2.32; изменяемой прозрачностью ($k \sim 94 - 99.7\%$) в УФ, видимой и ИК областях спектра; «перестраиваемой» оптической шириной запрещенной зоны от 1.3 до 5.6 эВ.

Установлено, что значения диэлектрической проницаемости пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, синтезированных из газовых смесей ГМДС + $\text{O}_2 + 4\text{N}_2$, ГМДС + $\text{He} + \text{O}_2$, ГМДС + $\text{O}_2 + x\text{N}_2$ в интервале температур 373-973 К, изменяются в интервалах 2.7-4.8, 3.4-5.3 и 3.0-4.0, соответственно. Последние пленки имеют ток утечки, равный $\sim 2 \times 10^{-8}$ А/см² при напряжении 5 В. Эти пленки могут быть перспективными low-k диэлектриками в полупроводниковых устройствах новой генерации.

Использование кислород-азотной смеси с ГМДС позволило целенаправленно изменять химический и фазовый состав синтезированных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ для достижения заданных значений функциональных свойств: механических, электрофизических и оптических.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-03-01167.

ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Si-C-H С НИЗКИМ ЗНАЧЕНИЕМ ϵ ИЗ ФЕНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА И ГЕЛИЯ

¹Ермакова Е.Н., ¹Румянцев Ю.М., ¹Кичай В.Н., ²Лис А.В., ²Рахлин В.И., ¹Косинова М.Л.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

ermakova@niic.nsc.ru

Диэлектрические материалы с низким значением ϵ широко применяются при изготовлении интегральных схем благодаря их способности сводить к минимуму задержки соединений, перекрестные помехи и энергопотребление микросхем. Кроме того, материалы с низким значением диэлектрической проницаемости также могут быть использованы в качестве межуровневых диэлектриков в тонкопленочных транзисторах. Основными методами, применяемыми для получения диэлектрических пленок, являются химическое осаждение из газовой фазы и метод центрифугирования (spin coating). Использование предшественников с такими функциональными группами, как водород, метил, а также группы, содержащие низкополяризованные связи, эффективно для понижения диэлектрической проницаемости материала.

В данной работе был разработан плазмохимический процесс синтеза тонких аморфных диэлектрических пленок системы Si-C-H, из смеси фенилтриметилсилана PhSiMe₃ и гелия. Температуру осаждения варьировали в широком диапазоне 100-700 °С. Химическая структура и состав полученных пленок были охарактеризованы с использованием комплекса физико-химических методов (ИК, КР и энергодисперсионная ЭД- спектроскопия, эллисометрия, СЭМ). Были изучены диэлектрические свойства получаемых пленок.

Методами ИК- и ЭД- спектроскопии показано, что в получаемых пленках присутствуют элементы C, H, Si, а также O в качестве примеси. Показано, что элементный состав осаждаемых пленок слабо зависит от температуры синтеза, при этом содержание углерода превалирует над другими элементами и составляет 85-95 %. Методом ИК-спектроскопии показано, что при низких температурах осаждения пленки имеют полимероподобную структуру, о чем свидетельствует наличие пиков, относящихся к колебаниям связей C-H (CH_n), Si-CH₃, C-H (Ph). В высокотемпературных пленках (температура синтеза выше 500 °С) данные пики не проявляются, а основной пик соответствует колебаниям связи Si-C. Методом КР показано наличие разупорядоченного свободного углерода в высокотемпературных пленках. Таким образом, образцы, синтезированные при низких температурах, являются пленками a-C:H со встроенным кремнием, в то время как высокотемпературный материал является смесью фаз SiC_x + C. По данным СЭМ, пленки, полученные при низких температурах, обладают гладкой однородной поверхностью, в то время как при температуре 600-700 °С на поверхности материала появляются зерна.

Были изучены функциональные характеристики полученных пленок. Значение диэлектрической проницаемости пленок зависит от условий осаждения и равно 2,96 при температуре 300 °С. При этом, что значение ϵ уменьшается с ростом температуры вплоть до 300 °С, после чего наблюдается его значительное увеличение.

Таким образом, показана возможность использования фенилтриметилсилана PhSiMe₃ в процессах PECVD в качестве предшественника для синтеза пленок системы Si-C-H, обладающих низким значением диэлектрической проницаемости.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-11-01198).

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ МО CVD ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭМИССИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Забуслаев С.В., Шевцов Ю.В., Кучумов Б.М., Викулова Е.В., Игуменов И.К.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
zabuslayev@mail.ru

К настоящему времени достаточно подробно изучены и охарактеризованы вторично-эмиссионные свойства большинства элементов и соединений [1], однако недостаточное внимание в этом отношении уделено наноразмерным пленкам и композитным структурам на их основе. В качестве объекта исследования выбран материал с малоизученными вторично-эмиссионными свойствами – диоксид гафния HfO_2 , так же получены результаты для оксида магния MgO .

Для осаждения оксидных слоев использовалась установка импульсного МО CVD. Особенностью установки является дискретная подача реагентов в реакционную камеру. Осаждение пленки происходит за определенное количество циклов, каждый цикл состоит из этапов: предварительная вакуумная откачка реакционной камеры, напуск в камеру фиксированного объема газовой фазы прекурсора и газа-реактанта, осаждение оксидного слоя, удаление из реакционной камеры в вакуумную систему остатков продуктов разложения прекурсора и далее следующий цикл осаждения. Синтез слоев HfO_2 на горячей подложке проводился с использованием прекурсора дипивалоилметаната гафния – $\text{Hf}(\text{dpm})_4$. В качестве прекурсоров для синтеза слоев MgO использовали $\text{Mg}(\text{dpm})_2(\text{TMEDA})$, где $(\text{dpm}=\text{Me}_3\text{CCOCHCOCMe}_3)$, $\text{TMEDA}=\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$). В качестве газа-реактанта использовался кислород.

В ходе работы получены слои оксидов различной толщины на различных подложках. Толщина осажденных слоев определялась методом лазерной эллипсометрии и находилась в диапазоне (40–200) нм.

Образцы полученных пленок охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включающих рентгенофазовый анализ с использованием синхротронного излучения, сканирующей электронной микроскопией, фотоэлектронной спектроскопией. Дифрактограммы показывают, что полученные пленки оксида гафния поликристаллические и частично аморфизованные, причем пленка, полученная при более низкой температуре подложки более аморфная. Также соотношение двух пиков на дифрактограммах пленок в сравнении с табличной порошкограммой свидетельствует о наличии текстуры в пленках. На фотоэлектронном спектре линия гафния 4f расщепляется на два подуровня с соответствующими энергиями связи. Энергетическое положение линии $\text{Hf } 4f_{7/2}$ соответствует гафнию в степени окисления Hf^{4+} в оксиде гафния HfO_2 . Других энергий связи не обнаружено, что позволяет предположить, что пленки представляют собой оксид гафния (4) в стехиометрическом соотношении.

Измерения коэффициентов вторичной электронной эмиссии σ проводились в вакууме порядка 10^{-6} Па. Первичный ток электронного пучка I_p определялся с использованием цилиндра Фарадея, в который собирались все первичные электроны. Затем под электронно-оптическую систему подводился исследуемый образец. С помощью блока управления производилась развертка по энергии электронов и снималась зависимость вторичного тока I_s от энергии электронов первичного пучка E_p . Истинное значение $\sigma(E_p)$ определялось как отношение I_s/I_p .

Калибровку установки проводили на образце платины, зависимость $\sigma(E_p)$ которой детально исследована и описана в литературе [2]. Относительная погрешность

измерения σ составляет 3 % в режиме измерения на постоянном токе первичного пучка электронов и 5 % в импульсном режиме.

Поскольку пленки HfO_2 и MgO обладают диэлектрическими свойствами, измерения σ проводились в импульсном режиме. Длительность импульса первичного пучка электронов составляла 1 мкс, период следования импульсов – 5 с (последний можно изменять в широком пределе – до нескольких десятков секунд). Для исключения влияния локальной зарядки поверхности исследуемого образца одновременно с изменением энергии зондирующего пучка обеспечивалось автоматическое его отклонение вдоль одной из координат так, чтобы каждый последующий импульс электронного пучка попадал в разные точки поверхности.

Измерены зависимости $\sigma(E_p)$ для пленок HfO_2 , выращенных методами МО CVD на различных подложках: кремний (100), кремний (100) с подслоем тантала, германий (100) (рис. 1). Явного влияния подложки на вторично-эмиссионные свойства осажденных пленок не выявлено. Так же были получены результаты для пленок HfO_2 , выращенных при использовании в качестве реактанта смеси паров воды и кислорода при различных температурах. Зависимости $\sigma(E_p)$ для этих пленок приведены на рис. 2.

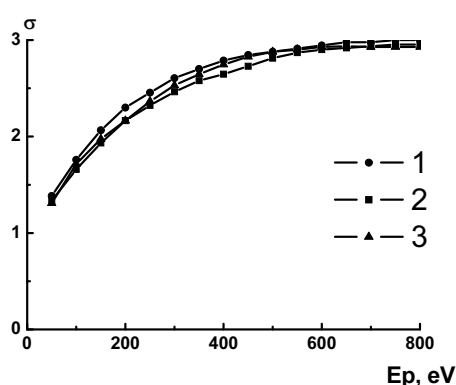


Рис. 1. Значения σ для пленок HfO_2 на различных подложках.
1 – HfO_2/Si ; 2 – $\text{HfO}_2/\text{Ta}/\text{Si}$; 3 – HfO_2/Ge

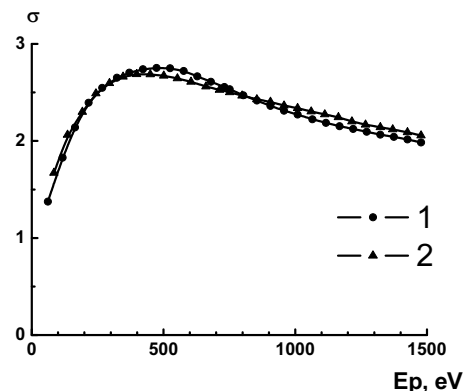


Рис. 2. Значения σ для пленок HfO_2 , выращенных с добавлением паров воды.
1 – температура подложки 440 °C;
2 – температура подложки 400 °C

Большой интерес в качестве вторично-эмиссионных покрытий представляют оксидные пленочные структуры на основе магния. Методами LP CVD были получены пленки MgO , зависимости $\sigma(E_p)$ для которых приведены на рис. 3.

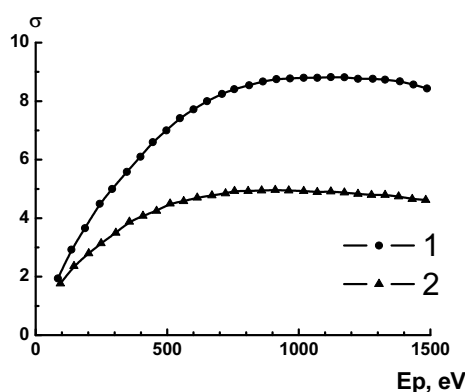


Рис. 3. Значения σ для пленок MgO на различных подложках.
1 – свежевыращенная; 2 – после пребывания на атмосфере.

1. Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. // Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969.
2. Cazaux J. On some contrast reversals in SEM: Application to metal/insulator systems // Ultramicroscopy. 2008. V. 108. P. 1645-1652.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ РОСТА НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ (МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛИРОВАНИЕ)

¹Неизвестный И.Г., ²Князева М.В., ¹Шварц Н.Л.

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия,

nataly.shwartz@gmail.com

Интерес к нитевидным нанокристаллам (ННК) на основе соединений A_3B_5 обусловлен перспективой их применения в современных нано- и оптоэлектронных приборах [1]. Основным механизмом роста GaAs вискером является рост по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) из каталитических капель-затравок. Наиболее распространенным катализатором роста остается золото, обеспечивающее максимальную скорость роста длинных вертикально растущих нанокристаллов. Из эксперимента известно, что рост GaAs ННК происходит лишь в определенном диапазоне температур и соотношений потоков галлия и мышьяка [2]. Монте-Карло моделирование является наиболее подходящим методом и для выяснения кинетики и деталей роста ННК [3]. С помощью решеточной Монте-Карло модели реализован рост ННК арсенида галлия по ПЖК механизму на поверхности GaAs(111)В, активированной золотом. В модели учтены разная растворимость галлия и мышьяка в капле катализатора, летучесть As_2 , слабая смачиваемость подложки материалом катализатора, а также зависимость поверхностного натяжения капли от концентрации растворенного вещества. Для имитации роста GaAs ННК использовалась 6-ти компонентная система: Au, As_2 , Ga(s), Ga(liq), As(s) and As(liq) – золото, молекулярный мышьяк, галлий и мышьяк в твердой и жидкой фазах, соответственно. Моделирование роста GaAs ННК осуществлялось при температурах $T = 750-950$ К, скоростях осаждения галлия $F_{Ga} = 0.3-2$ МС/с и различных потоках As_2 . Продемонстрирована зависимость морфологии растущих ННК от параметров роста. При температурах 750 К и ниже происходило зарастание капель золота арсенидом галлия и роста ННК не наблюдалось. Верхний предел температур для роста ННК зависел от диаметра капли катализатора. При уменьшении диаметра капли уменьшалось и максимальное значение температуры, при которой осуществлялся рост нитевидных нанокристаллов. При высоких температурах прекращение роста ННК обусловлено уменьшением концентрации растворенного мышьяка в капле из-за повышения десорбции As_2 . Этот эффект ярче выражен для ННК с меньшим исходным диаметром капли катализатора. Кроме того, при высоких температурах в нитевидных нанокристаллах с малым диаметром заметным оказывается уход золота из капли. Для каждого диаметра капли существует оптимальная температура роста и соотношение потоков галлия и мышьяка, при которых скорость роста ННК достигает максимального значения. С увеличением диаметра капли катализатора при фиксированных потоках Ga и As_2 увеличивается оптимальная температура роста, хотя само значение максимальной скорости роста уменьшается (Рис.1). Оптимальные условия роста не всегда соответствуют максимальной скорости роста. Следует отметить, что в эксперименте стандартная температура роста GaAs ННК составляет 850 К. При заданном потоке Ga скорость роста ННК оказывается нелинейно зависящей от величины потока мышьяка. При малом потоке As_2 большая часть мышьяка из-за десорбции не успевает достичь капли и роста ННК не происходит. Такая ситуация похожа на картину отжига. Показано, что морфология растущих ННК зависит от процессов нуклеации нового бислоя на границе раздела капля катализатора - кристалл. Зарождение нового слоя, как правило, начиналось около тройной линии. Энергии активации процессов кристаллизации на границе раздела и растворения галлия и мышьяка в золоте определяют скорость роста

ННК и гладкость границы раздела. При выбранных энергетических параметрах модели были получены значения скорости роста ННК (0.2 - 1.4 нм/с) близкие к экспериментальным. Получены убывающая зависимость скорости роста от диаметра капли катализатора, и увеличение скорости роста с уменьшением плотности ННК на поверхности, что характерно для диффузионного механизма роста. Показано, что максимально допустимая температура роста ННК уменьшается с уменьшением диаметра капли катализатора (Рис. 1). Продemonстрирована нелинейная зависимость скорости роста от осажденной дозы галлия (Рис. 2). При постоянном потоке галлия зависимость от дозы осаждения эквивалентна зависимости от времени осаждения ($H = F_{Ga} \cdot t$, где F_{Ga} – поток Ga, t – время осаждения).

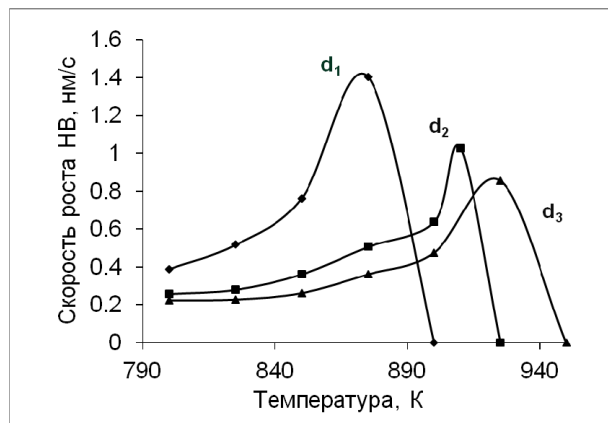


Рис. 1. Зависимость скорости роста ННК от температуры подложки для различных диаметров капли катализатора ($d_1 < d_2 < d_3$); $F_{Ga} = 0.5 \text{ MC/c}$, $F_{As2} = 1 \text{ MC/c}$.

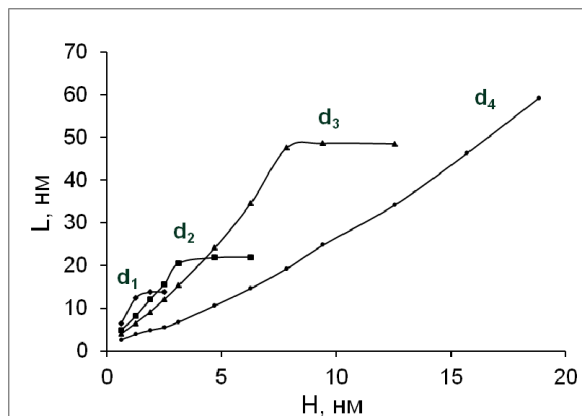


Рис. 2. Зависимость длины ННК от величины осажденной дозы галлия H для различных диаметров капли катализатора ($d_1 < d_2 < d_3 < d_4$); $T = 850 \text{ K}$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-02-00045-а), Междисциплинарного интеграционного проекта № 47 и программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24.

1. Johansson J., Dick K.A. // Cryst .Eng. Comm. 2011. V. 13. P. 7175.
2. Cirlin G.E., Tonkikh A.A., Samsonenko Yu.B., Soshnikov I.P., Polyakov N.K., Dubrovskii V.G., Ustinov V.M. // Czechoslovak Journal of Physics. 2006. V. 56. No. 1. P. 13.
3. Nastovjak A.G., Neizvestny I. G., Shwartz N. L. // Pure Appl. Chem., 2010, V. 82, P. 2017.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК h-BN ИЗ СМЕСИ БОРАЗИНА И АММИАКА

^{1,2}Меренков И.С., ¹Мякишев К.Г., ¹Румянцев Ю.М.,
¹Максимовский Е.А., ¹Косинова М.Л.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

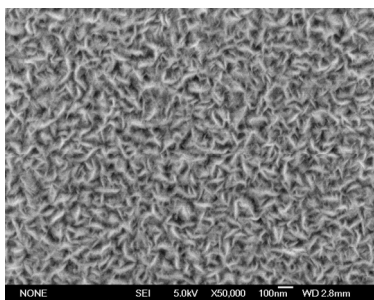
²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Устойчивое внимание исследователей к системе В-N не является случайным, и оно обусловлено, по крайней мере, двумя обстоятельствами. Во-первых, замечательными свойствами c-BN и h-BN: высокими показателями твердости, трибологических и упругих характеристик, низкой плотностью, достаточной механической прочностью и термостойкостью, инертностью по отношению ко многим агрессивным средам. И, во-вторых, тем что нитрид бора — крайне трудный или во всяком случае далеко не простой объект физико-химического исследования и технологических разработок. Если первое из указанных обстоятельств определяет довольно широкий спектр возможных применений этого соединения (конструкционные, инструментальные и трибологические материалы, а также материалы со специальными физическими и физико-химическими свойствами), то вторая причина обуславливает необходимость постановки весьма нетривиальных исследований.

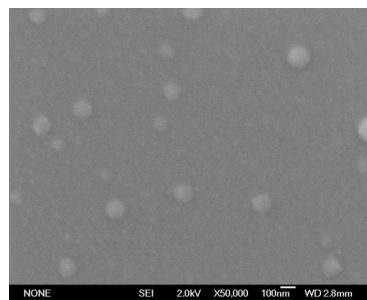
Целью данной работы является получение летучего соединения — боразина ($B_3N_3H_6$), которое будет использоваться в качестве реагента в процессе плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD), синтез пленок h-BN с использованием процесса PECVD из смеси боразина и дополнительного газа и исследование зависимости физико-химических свойств пленок от температуры синтеза.

Боразин был синтезирован из смеси твердых хлорида аммония и боргидрида натрия. На первой стадии синтеза была проведена механическая активация смеси твердых реагентов в вакуумированном реакторе, на второй стадии реактор был нагрет до 250°C и выдержан до окончания реакции. Полученный продукт был очищен перегонкой в вакууме. Важной особенностью данной методики синтеза является отсутствие растворителя.

Нитрид бора был получен в виде пленок на подложках Si(100) и кварцевого стекла при температурах 100-700°C из смеси боразина с гелием или аммиаком. С помощью метода EDS установлено, что при использовании гелия в качестве дополнительного газа в пленках имеет место обогащение по бору. В случае с аммиаком были получены пленки с соотношением элементов В:N = 1:1. В ИК – спектрах пленок наблюдаются характерные для h-BN полосы поглощения при 1380 и 780 cm^{-1} . С помощью сканирующего электронного микроскопа получены изображения поверхности синтезированных пленок. Поверхность однородная, пленка представляет собой плотно уложенные наностенки h-BN, перпендикулярные подложке. По данным эллипсометрии получена зависимость скорости роста и показателя преломления от температуры синтеза. Пленки h-BN обладают высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной области спектра.



а)



б)

Рис. Микрофотографии поверхности пленок BN, полученных из смеси боразина с аммиаком (а) и гелием (б)

Работа выполнена при частичной поддержке Президиума РАН (проект № 3 Программы №8).

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЕВ Si-C-N-Fe С ПОМОЩЬЮ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРОВ ТРИС(ДИЭТИЛАМИНО)СИЛАНА И ФЕРРОЦЕНА

^{1,2}Пушкарев Р.В., ¹Файнер Н.И., ¹Румянцев Ю.М., ¹Максимовский Е.А.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Pushkarev.Roma@gmail.com

В последние годы тонкие слои тройного соединения карбонитрида кремния применяются во многих областях современной науки и техники, благодаря своим выдающимся физическим свойствам, таким как высокая твердость, высокая прочность, термическая устойчивость, отличные оптические и диэлектрические свойства. Слои SiC_xN_y также используются, как защитные покрытия для магнито-электрических устройств. В настоящее время осуществлен синтез керамики сложного состава Si-C-N-Fe, обладающей магнитными свойствами, что может быть использовано в медицине для создания контрастных материалов, сенсоров и т.д.

Нами разработан процесс синтеза слоев Si-C-N-Fe на подложках из Si(100), кварца, сапфира и структур $(\text{SiO}_2)/\text{Si}(100)$. В качестве метода синтеза использовалось химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении с термической активацией процесса. Газовая смесь исходных веществ: трис(диэтиламино)силана, ферроцена и газа-носителя гелия подвергалась термическому разложению в диапазоне температур 1073-1273 К. Для сравнения аналогичный процесс осуществлялся для газовой смеси ферроцена и гелия. Полученные слои исследовались с использованием комплекса современных методов: ИК- и КР-спектроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгенодифракционного анализа с использованием синхротронного излучения.

ИК спектры слоев, полученных термическим разложением ферроцена, содержат полосы поглощения, соответствующие следующим длинам волн: 480 см^{-1} , 600 см^{-1} , 700 см^{-1} , 800 см^{-1} . Они, возможно, относятся к различным химическим формам железа, например, Fe-C. Характерные валентные колебания групп CH ($\sim 2858\text{ см}^{-1}$ и $\sim 2960\text{ см}^{-1}$), CH_2 и CH_3 , а так же деформационные колебания группы CH при 1345 см^{-1} и 1463 см^{-1} наблюдаются в ИК спектре. ИК спектры так же содержат острый пик при $1550\text{-}1600\text{ см}^{-1}$, относящийся к колебаниям C-C связи. Присутствие углеродных нанотрубок в продуктах пиролиза ферроцена, полученных на подложках из плавленого кварца и сапфира, было подтверждено методом КР-спектроскопии.

В случае слоев Si-C-N-Fe ИК спектры содержат широкий пик в области $440\text{-}1170\text{ см}^{-1}$, который представляет собой суперпозицию колебаний связей в различных химических формах железа при 480 см^{-1} , валентных колебаний связей Si-C или Fe-C при 800 см^{-1} , симметричных валентных колебаний связи Si-N при 950 см^{-1} . Водородные связи в ИК спектрах отсутствуют. Изучение поверхности полученных пленок с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что слои, полученные термическим разложением ферроцена или смеси трис(диэтиламино)силана и ферроцена имеют сложный фазовый состав, что подтверждено дифракционным анализом с использованием синхротронного излучения.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА В СЛОЖНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО ОКСИКАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ

Плеханов А.Г., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

plehanov@niic.nsc.ru

Для повышения коэффициента преобразования солнечной энергии, долговечности и надежности кремниевых солнечных элементов необходимо применение антиотражающих и пассивирующих защитных покрытий. Известными антиотражающими покрытиями являются гидрогенизированные нитрид и карбид кремния. В то же время ведется поиск новых покрытий, достаточно твердых, химически устойчивых, стойких к воздействию окружающей среды. Это и является целью данной работы.

Разработан метод получения тонких пленок нового материала – гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ при плазмохимическом разложении летучего вещества-предшественника тетраметилдисилазана $(\text{CH}_3)_4(\text{SiH})_2\text{NH}$ в широкой области температур 373-973К. В экспериментах использовались исходные газовые смеси составов $\text{ТМДС} + \text{O}_2 + \text{N}_2$ и $\text{ТМДС} + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$, осаждение проводилось на полированные пластины $\text{Si}(100)$, $\text{Ge}(111)$ и кварцевого стекла. Методами ИК-, КР- и энергодисперсионной спектроскопии, растровой электронной микроскопии, эллипсометрии, спектрофотометрии, измерений электрофизических характеристик изучены химический и фазовый состав, морфология поверхности, оптические и диэлектрические свойства пленок оксикарбонитрида кремния в зависимости от состава исходных газовых смесей и температуры синтеза.

Установлено, что вариации химического состава указанных выше исходных газовых смесей и температуры синтеза способствуют сильному изменению элементного состава пленок и типов химических связей, присутствующих в них. В случае использования газовой смеси $\text{ТМДС} + \text{O}_2 + x\text{N}_2$ с ростом температуры от 373 до 973 К увеличиваются концентрации кремния, азота, а содержание углерода резко уменьшается. При высокой температуре синтеза полученные пленки, в основном, содержат связи Si-C-N и Si-N . Пленки, полученные из смесей $\text{ТМДС} + \text{O}_2 + \text{N}_2$ и $\text{ТМДС} + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$, обладают высоким пропусканием света ~96-99 % в ультрафиолетовой, видимой и ИК областях спектра.

Работа поддержана грантом РФФИ, № 13-03-01167.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ СЛОЕВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В УСЛОВИЯХ СУБАТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ ОКИСЛЕНИЕМ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА СМЕСЬЮ ОЗОН-КИСЛОРОД ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО-ИМПУЛЬСНОМ НАПУСКЕ РЕАГЕНТОВ

Васильев В.Ю.
ООО «СибИС», Новосибирск, Россия
vasiliev@sib-is.ru

В технологии интегральных микросхем (ИМС) получение высококачественных тонких слоев диоксида кремния в системе $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{-O}_2$ (ТЭОС- O_2) осуществляется высокопроизводительными промышленными процессами осаждения из газовой фазы при температурах около 700 °С в трубчатых реакторах пониженного давления с горячими стенками и поперечно-вертикальным размещением подложек диаметром до 300 мм (LPCVD). Показано, что слои SiO_2 формируются и при ~ 400 °С, однако при неприемлемо низких для промышленного использования скоростях [1].

Добавление озона с концентрацией 1 - 5 масс.% в смесь (ТЭОС- O_2) радикально изменяет закономерности реакции окисления при температуре ~ 400 °С. Во-первых, резко, до 1000 Å/мин возрастает скорость осаждения, что делает технологические процессы удобными для микроэлектронного производства при работе с многоуровневой металлизацией ИМС. Во-вторых, возрастание концентрации озона приводит к появлению при ~ 1 масс % озона и дальнейшему усилению т.н. «эффекта поверхностной чувствительности» (“surface sensitivity effect”) [2]. Данный эффект выражается примерно на 20 - 40% большей скорости наращивания SiO_2 на поверхностях SiO_2 и Si_3N_4 по отношению к скорости осаждения на поверхности кремния, что позволяло проводить планаризацию поверхности ИМС путем комбинации материалов поверхностных канавок (shallow-trench). При этом шероховатость и пористость слоев на поверхностях SiO_2 и Si_3N_4 была существенно выше, чем на кремнии. Данный материал также рассматривался как барьерный слой между затворами транзисторов и фосфор- и борсодержащими изоляционными слоями материалов перед первым металлическим уровнем ИМС (т.н. предметаллический диэлектрик). В-третьих, помимо вышеописанного, при получении слоев SiO_2 , а впоследствии и силикатных стекол в системе (ТЭОС- O_2 - O_3), обнаружены существенно меньшие эффекты образования микрочастиц в газовой фазе, загрязняющих поверхность полупроводниковых подложек. В-четвертых, на ступенчатых рельефах ИМС при росте тонких слоев SiO_2 наблюдались необычные сглаженные профили, называемые “flow-like profiles” [2], что, в конечном итоге, приводило к значительно лучшему заполнению узких зазоров ИМС (“gap-filling”) в сравнении с текущими производственными процессами CVD [3].

В итоге, обнаруженные особенности системы (ТЭОС- O_2 - O_3) привели к интенсивной работе по разработке промышленных процессов получения таких слоев в индивидуальных камерах осаждения сначала при атмосферном давлении реагентов (APCVD) [2], а потом при субатмосферном давлении реагентов (SACVD) [3,4]. Однако механизм роста слоев SiO_2 в этой системе исследован недостаточно. До конца не установлены причины вышеописанных явлений при CVD, а исследования механизма с помощью моделирования предполагали протекание интенсивных газофазных процессов [5]. В то же время подавление селективности осаждения путем, например, плазменных обработок поверхности, либо выращиванием дополнительных слоев, явно свидетельствует в пользу важности поверхностных процессов при CVD, в особенности начальных стадий роста.

В последнее десятилетие в связи с увеличением сложности рельефов ИМС, а также наноразмерных устройств проблемы заполнения пустот в рельефах значительно усиливаются [6]. Для решения таких задач получил интенсивное развитие метод Atomic Layer Deposition – атомно-слоевое осаждение (АСО), который основан на эффекте адсорбции реагентов и взаимодействия прекурсора и второго реагента на поверхности объектов. При реализации метод предусматривает последовательно-импульсную подачу реагентов, разделенную стадиями удаления реагентов из газовой фазы. Такой прием позволяет локализовать реакцию на поверхности подложек, что позволяет получать равномерные слои на очень сложных рельефах [7]. При этом в ряде процессов осаждения отмечалось улучшение начальных стадий роста тонких слоев после обработки поверхности подложек озоном.

В связи с тем, что для АСО предполагается использование новой дорогостоящей аппаратуры и реагентов, в настоящей работе были сформулированы следующие цели с использованием автоматизированной промышленной установки DCVD Centura DxZ (Applied Materials Inc., США), оснащенной камерами для индивидуального осаждения Giga-Fill, описанной в [3], на пластинах кремния диаметром 200 мм:

- исследование возможности роста слоев SiO_2 в системе ($\text{TЭОС-O}_2\text{-O}_3$) при низкой температуре и последовательно-импульсной подаче реагентов, исключающей взаимодействие компонентов в газовой фазе; в том числе оценка селективности осаждения;

- исследование основных закономерностей роста слоев SiO_2 на плоской поверхности образцов в условиях SACVD, в т.ч. с тонкими слоями SiO_2 и Si_3N_4 .

Ввиду параллельного промышленного использования установки, возможности вариации параметров были довольно ограниченными. Переменными параметрами исследования в рамках методологии исследования CVD диэлектриков, предложенной в [8,9] были выбраны: длительность импульсов осаждения, материалы подложки, концентрация кислорода и озона, температура осаждения и др. Программа стандартного процесса SACVD в непрерывном режиме напуска реагентов была изменена для осуществления последовательно-импульсного напуска реагентов. Длительность импульсов рассчитывалась исходя из постоянной времени вакуумной камеры при использованных режимах процесса. Измерения толщин слоев проводилось на OPTIPROBE 7341iXP (Thermowave, США) и усреднялось по 49 точкам на пластине.

В исследованных режимах скорости осаждения составляли от 0.04 до 0.1 нм/цикл; отмечена селективность роста, влияние окислителей, температуры, параметров циклов.

Дальнейшее продолжение исследования целесообразно проводить на рельефных подложках с большими аспектными отношениями по методикам анализа [6, 7].

Благодарность. Автор выражает благодарность Патюкову С.И. за помощь в проведении экспериментов и плодотворное обсуждение полученных результатов.

1. Калныня Р.П., Фелтынь И.А., и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 9. С. 1540.
2. Maeda K., Fisher S.M. // Solid State Technol. 1993. V. 36. N 6. P. 83.
3. Xia L.-Q., Conti R., et.al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. N 5. P. 1884.
4. Vassiliev V.Yu., Zheng J.Z., et al // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. N 8. P. 3039.
5. Dobkin D.M., Mokhtari S., et al // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. N 7. P. 2332.
6. Vassiliev V.Yu., Sudijono J.L., et al // Solid State Technol. 2001. V. 44. N 3. P. 129.
7. Vasilyev V.Yu., Chung S.-H., et al // Solid State Technol. 2007. V. 50. N 8. P. 53.
8. Vasilev V.Yu. J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. N 12. P. F211.
9. Василев В.Ю., Репинский С.М. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 5. С. 452.

ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫЙ CVD СИНТЕЗ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

Архипов В.Е., Гусельников А.В., Окотруб А.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Смирнов А.Л., Грачев Г.Н., Багаев С.Н.

Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

slavaarhipov@ngs.ru

Для синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) в CVD процессе существуют различные методы активации газовой фазы. В настоящей работе синтеза массивов вертикально ориентированных УНТ был использован газовый CO₂ лазер Института лазерной физики СО РАН. Мощность лазера составляет 1 кВт с рабочей длиной волны излучения $\lambda = 1.06$ мкм и частотой подачи импульсов 60 кГц. Синтез массива УНТ на медной подложке толщиной 0.5 мм находящейся вне реакционного объема. Газовый поток реакционной смеси содержащий этилен и пентакарбонил железа проходит через разряд лазерной плазмы и выносится через сопло на подложку. Дополнительный поток инертного газа подается для защиты зоны роста нанотрубок от атмосферного кислорода. Параметры отверстия, скорости потока газа и величина зазора между реакционной

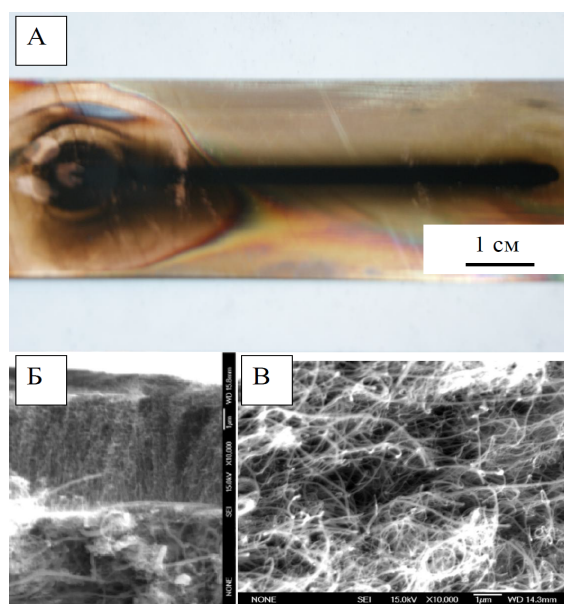


Рис. Фотография образца – медная подложка с нанесенным массивом УНТ (а), SEM изображения слоя УНТ на медной пластине (б, в)

камерой и подложкой подобраны таким образом, что поток газа полностью экранирует реакционную зону от атмосферы. Локальная область подложки диаметром до 8 мм нагревается лучом лазера до температуры 800 – 850 С и поступающие к ее поверхности продукты разложения реакционной смеси формируют массивы ориентированных углеродных нанотрубок. Полученные образцы УНТ исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и методом КР спектроскопии.

ПЛАЗМОСТИМУЛИРОВАННЫЙ CVD ДЛЯ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Городецкий Д.В., Поляков О.В., Куреня А.Г., Каныгин М.А.,
Булушева Л.Г., Окотруб А.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
gordim2005@yandex.ru

Синтез композиционных углеродных материалов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и алмаза представляет интерес с позиции получения материалов с уникальными физико-химическими свойствами. Были получены и исследованы образцы композитов, получаемых на основе массивов УНТ на кремниевой подложке с осаждением на них sp^3 -углерода методом CVD в реакторе с микроволновой плазмой высокого (выше 100 торр) давления при самоустанавливающейся температуре подложки. Исследования проводили в реакторе AX5250M мощностью 5 кВт компании Seki Technotron, Япония, при различных временах и мощностях СВЧ плазменного возбуждения смеси

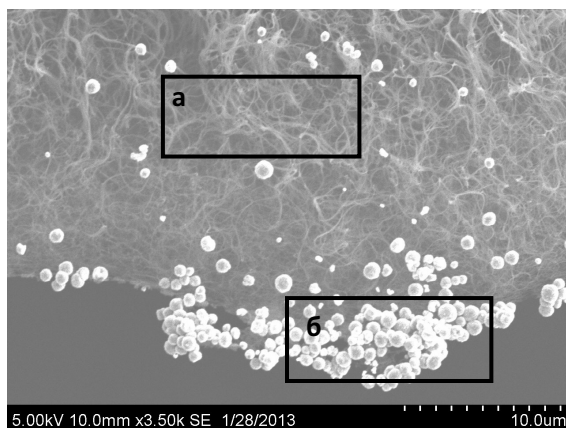


Рис. 1 Алмазные кристаллы на поверхности УНТ
(а – УНТ; б – алмазы)

водород-ацетон, соответствующий наилучшему качеству алмазной пленки. Для контроля процесса роста алмазной пленки проводилось измерения температуры подложки. Полученные гибридные структуры характеризовали методами оптической, растровой электронной микроскопии и методом комбинационного рассеяния света. В большинстве случаев наблюдали полное выгорание УНТ с образованием алмазоподобной (согласно данным КР спектроскопии) компоненты на поверхности подложки. На основе результатов выбирали оптимальное время и энергию воздействия для получения существенного вклада алмазной sp^3 компоненты при сохранении sp^2 компоненты УНТ. С учетом этих данных были получены образцы композита, выращенного на кремниевых подложках покрытых массивом УНТ с нанесенными наноалмазами (детонационные наноалмазы УДА-Ф9, со средним размером агрегатов около 20 нм). Эксперименты по росту алмазов на УНТ с предварительно осажденными наноалмазами показали, что на местах расположения УНТ образуются алмазные кристаллиты, расположенные гроздьями, размером 0.5 – 2 мкм (рис. 1), а на местах без УНТ - редкие разбросанные алмазные кристаллиты.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАССИВОВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Куреня А.Г., Городецкий Д.В., Асанов И.П., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Kurenya@gmail.com

Синтез массивов ориентированных углеродных нанотрубок проводился на кремниевых подложках. Подложки были изготовлены из кремниевых пластин марки КЭФ4,5 ориентацией [100] площадью $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Перед синтезом подложки очищали в трихлорэтаноле, ацетоне и промывали в этиловом спирте. Подложки размещали на кварцевой лодочке и вводили в центральную зону реактора, с наименьшим градиентом температуры. Реакционную смесь (раствор источника катализатора в углеводороде) подавали в зону синтеза в виде аэрозоля с помощью контроллера впрыска. Для синтеза массивов ориентированных перпендикулярно подложке чистых и азотсодержащих

углеродных нанотрубок использовался 2 процентный раствор ферроцена в толуоле и ацетонитриле. Распыление смеси в реакторе осуществлялось через инжектор, расположенный в зоне с температурой $200 \pm 10^\circ \text{C}$. Пары реакционной смеси подхватывались газом носителем и переносились в зону разложения и роста массивов углеродных нанотрубок. Скорость потока газа носителя поддерживалась постоянной с помощью регулятора расхода газа во всех экспериментах и составляла 150 мл/мин. Реакционная смесь подавалась с помощью контроллером впрыска со скоростью 0,14 мл/мин в течение всего времени синтеза.

В результате синтеза на поверхности кремниевых подложек оседал слой бархатисто черного цвета. В зависимости от состава реакционной изменялась толщина массивов ориентированных углеродных нанотрубок. При использовании ацетонитрила в качестве источника углерода образец получился самой маленькой толщины, и по мере добавления в состав реакционной смеси толуола толщина массива возрастала.

Полученные образцы исследовались методами растровой электронной микроскопии, рентгеноэлектронной спектроскопии и исследовались их автоэмиссионные свойства. На рисунке 1 представлены N1s рентгеноэлектронные спектры.

Наблюдается три основных пика. Пик 1 соответствует молекулярному азоту. Пик 2 относится к пиридиноподобному азоту. Пик 3 отвечает за трехкарбидационный азот.

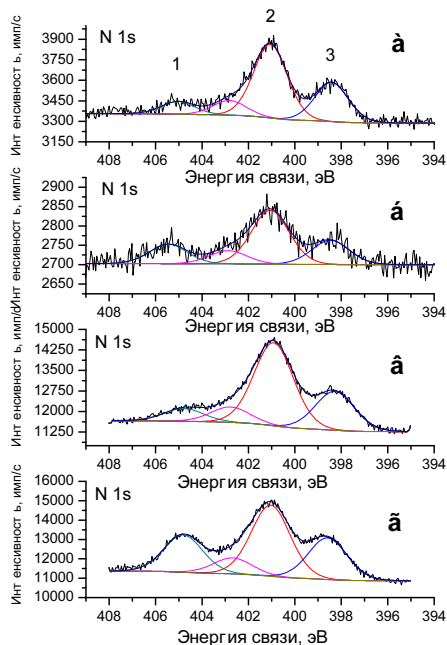


Рис. 1 Рентгеноэлектронные спектры образцов, содержащих азот.

а – ацетонитрил;

б – 0,75ацетонитрил + 0,25толуол;

в – 0,5ацетонитрил + 0,5толуол;

г – 0,25ацетонитрил + 0,75толуол;

СОСТАВ ПЛЕНОК В МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫХ И МУЛЬТИСЛОЙНЫХ СИСТЕМАХ: ТРАДИЦИОННЫЕ И АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Васильева И.Г.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Производство мультikomпонентных и мультислойных пленок химическим осаждением из газовой фазы является сложным и даже непредсказуемым процессом, поскольку свойства отдельных компонентов в сложной системе меняются, а неравно-весные условия процесса осаждения делают трудным предсказание состава слоев, особенно когда не исключено взаимодействие газовых молекул и осажденных слоев с окружающей средой. В такой ситуации диагностика пленок только по функциональ-ным свойствам не всегда способна прояснить природу тонких особенностей их состоя-ния, и тогда диагностике и контролю процессов превращений компонентов газовой фазы, как и состоянию образующихся фаз в тонких слоях и гетероструктурах, отдают предпочтение.

Из множества методов, изучающих структуру, микроструктуру и состав слож-ных пленок, как и пространственное изменение этих характеристик в объеме, в докладе внимание сосредоточено в основном на аналитических методах определения состава, чьи результаты вносят весомый вклад в оптимизацию самого процесса осаждения. К таким методам традиционно относятся EMPA, TEM, XPS, SIMS, AES, 3DA, для которых приводятся сравнительные метрологические характеристики, требования к ис-следуемым образцам, информативность и надежность выдаваемых данных. В качестве альтернативного представлен менее известный стехиографический метод дифференци-рующего растворения (ДР), идентифицирующий фазы не по структуре, а по составу в момент их раздельного растворения в подобранном растворителе в специально соз-данном динамическом режиме. Его метрологические характеристики - глубина разре-шения $15\text{\AA}/\text{cm}^2$, предел обнаружения элементов 30-100 ppb при ошибке определения $<3\%$, и разработанные методологические средства позволяют количественно опреде-лять уровень пространственной химической неомогенности самых сложных объектов и надежно идентифицировать причины появления неоднородности.

Преимущества и ограничения названных традиционных методов и альтернатив-ного метода ДР демонстрируются на конкретных примерах, где при диагностике разные методы были применены параллельно к одним и тем же объектам. В качестве объектов исследования служили пленки разные по природе, составу, строению, и по методу осаждения.

Это были соединения системы Bi-Ti-Si-O на подложках Ru/SiO₂/Si, получаемые методом послойного напыления из раствора смеси соединений Bi(mmp)₃, Ti(mmp)₄, Si(OEt)₄ в среде озона как оксиданта; гетерослойные структуры из тонких слоев Co₂MnAl, разделенные 30Å слоями Au или Al₂O₃, получаемые методом PVD; гетерос-лойные системы типа Si/SiO₂/Cu_xS, Si/SiO₂/Ni/Cu_xS, Si/SiO₂/Cu/Cu_xS получаемые мето-дом CVD, а также слои HfO₂ на кремневой подложке, получаемые методом CVD и атомно-послойным напылением прекурсора состава HfCl₄ + H₂O.

По итогам проведенных исследований, результаты, полученные методом дифференцирующего растворения, сравниваются с результатами других методов, и их согласованность и достоверность обсуждается.

ЛАЗЕРНЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ: ИССЛЕДОВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ

¹Демин В.Н., ²Грачев Г.Н., ²Смирнов А.Л., ¹Борисов В.О., ¹Смирнова Т.П.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

demin@che.nsk.su

Новый метод плазмохимического осаждения с активацией исходных веществ плазмой CO_2 лазера в скоростном газовом потоке был применен для синтеза наноструктурированных покрытий карбонитрида кремния и нитрида углерода CN_x на подложках из нержавеющей стали, титана и резцах из прессованного кубического нитрида бора КНБ и карбида вольфрама WC с использованием паров гексаметилдисилазана ГМДС, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ и ацетонитрила CH_3CN [1-3].

Излучение мощной импульсно-периодической (10-100 кГц) CO_2 лазерной системы фокусируется в скоростных (100-1000 м/с) газовых потоках с целью достижения высокой скорости охлаждения газовой фазы после лазерного импульса, уменьшения размеров образующихся нанокристаллических зародышей и быстрого выноса продуктов синтеза на обрабатываемую поверхность.

Проведено комплексное исследование состава, структуры и свойств покрытий карбонитрида кремния, синтезируемых в бескамерном варианте и камерном варианте процесса на поверхности пластин из нержавеющей стали в зависимости от параметров синтеза - скорости потоков газов, температуры подложки, концентрации гексаметилдисилазана в потоке плазмообразующего газа - аргона. Бескамерный вариант лазерной плазмохимической установки основан на эффективной защите зоны реакции, осуществляемой остывающим газом, растекающимся в кольцевом зазоре между срезом сопла и поверхностью материала и перспективен для промышленного использования метода (Рис. 1).

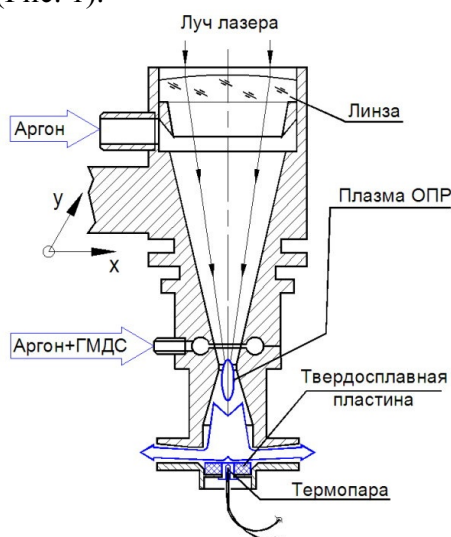


Рис 1. Схема бескамерного лазерно-плазменного синтеза сверхтвердых покрытий на конструкционных материалах

Установлено, что образование слоя карбонитрида кремния идет по механизму нуклеации зародышей в газовой фазе с соударением их об подложку с образованием, при определенных условиях, сплошного слоя наноструктурированного покрытия.

Исследования показали, что покрытия являются рентгеноаморфными, в которых кремний образует химические связи с азотом (Si-N) и углеродом (Si-C). Соотношение Si-C и Si-N групп определяется условиями получения покрытия (концентрации прекурсора в газе носителе, температурой подложки, скоростью потоков газа). Это соотношение увеличивается с 0,4 до 1,8 с увеличением температуры подложки.

Проведено исследование получения покрытий CN_x из ацетонитрила на подложки из нержавеющей стали. Состав покрытия CN_x , определенный методом энергодисперсионного анализа показал, что пленка

содержит только из углерода и азота. Из исследований методами ИК-и КР-спектроскопии, сканирующей, атомно-силовой микроскопии следует, что пленки являются нанокристаллическими образованиями графитоподобной модификации C_3N_4 (g- C_3N_4), состоящей из планарных слоев.

Приведены результаты измерения микротвердости полученных покрытий на подложках из нержавеющей стали, которая составляет, в зависимости от условий осаждения, 15-25 ГПа для покрытий карбонитрида кремния и 30-50 ГПа для покрытий нитрида углерода.

Разработаны основы технологии лазерно-плазменного синтеза высокотвёрдых SiCN покрытий на твёрдосплавные резцы на основе карбида вольфрама (CNMG 120404 Corun) и кубического нитрида бора (КНБ). Характер микроструктуры и рельефа покрытий свидетельствует, что покрытия являются однородными по структуре, равномерными по толщине, имеют хорошую адгезию вследствие образования химических связей между атомами покрытия и атомами поверхности резцов или деталей.

В ЗАО «Микробор Нанотех» (Москва) проведены испытания резцов CNMG 120404 Corun с нанесённым SiCN покрытием толщиной 0,5мкм методом резки заготовки из нержавеющей стали 12X18H9T. Результаты испытаний показали, что ресурс резцов CNMG 120404 Corun с SiCN покрытием (толщиной 0,5мкм) в ~2,5 раза больше, чем без покрытия и приблизился к ресурсу дорогостоящих импортных резцов CNMG 120408-TF IC908 со сложным многослойным покрытием толщиной 7мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта СО РАН № 95.

1. Bagayev S.N., Grachev G.N., Ponomarenko A.G., Smirnov A.L., Demin V.N., Okotrub A.V, Baklanov A.M. A New Method of Laser-plasma synthesis of nanomaterials. First results and Prospects.// SPIE, 2007. P. 6732.
2. Багаев С.Н., Грачев Г.Н., Демин В.Н., Смирнов А.Л., Смирнов, П.Ю., Смирнова Т.П. «Лазерно-плазменный способ синтеза высокотвердых микро и наноструктурированных покрытий и устройств»//Патент RU 2416673 C2, 2011 Бюл. № 11.
3. Demin V.N., Smirnova T.P., Borisov V.O., G.N.Grachev G.N., Smirnov A.L. «The laser plasmochemical synthesis of SiCN and CN_x films on engineering materials». // Abstracts of «7 International conference of Beam Technologies and Laser applications» Russia., St.Peterburg , September 18-21,2012.P.36.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ СЛОЕВ В ИМПУЛЬСНОМ МО CVD МЕТОДЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК HfO_2

¹Шевцов Ю.В., ¹Васильева И.Г., ²Почтарь А.А., ¹Кучумов Б.М., ¹Игуменов И.К.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

shev@niic.nsc.ru

Рассмотрены процессы осаждения слоев HfO_2 из металлоорганического прекурсора дипивалоилметаната гафния – $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ на установке Pulse MO CVD с дискретной дозировкой газовой фазы. Работа проводилась с целью изучения условий образования наноразмерных функциональных слоев HfO_2 в системах с высоким аспектным отношением. Проводились эксперименты по осаждению слоев на реальных системах (микроканальные пластины) и на модельных (плоские щелевые структуры). Осаждение слоев проводилось при температурах нагрева подложки в диапазоне от 350 до 450 °С с различным количеством циклов осаждения. В качестве газа-реактанта для получения оксидного слоя использовался кислород и водяной пар.

Химический состав осажденных пленок был исследован методом дифференцирующего растворения (химический метод фазового анализа). Установлено, что полученные пленки не совсем однородны, и могут содержать некоторое количество соединения Hf растворяющегося в 0.1N HCl нагретой до 80 °С, тогда как оставшаяся его часть растворяется в 0.01N HF , т.е. в более жестких условиях. Пленки осажденные в различных условиях содержат различное количество соединения Hf растворяющегося в 0.1N HCl . Легко растворимая часть пленки является относительно другой более реакционно-способной, что может быть связано с наличием низкоразмерных зерен, сильно разупорядоченных из-за кислородной нестехиометрии. Для выяснения природы реактивной фазы была изучена поверхность пленок, as-grown, так и после избирательного удаления легко растворимой части оксида.

Полученные слои HfO_2 были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, фотоэлектронной спектроскопии.

СОДЕРЖАНИЕ

Кузнецов Ф.А.	3
Вступление	
Программа	7
Тезисы докладов	13
Косяков В.И., Шестаков В.А.	15
CVD диаграммы как разновидность фазовых диаграмм	
Стабников П.А., Жаркова Г.И., Доровских С.И., Сысоев С.В.	
Термодинамические характеристики комплексов Ni(II) с β-дикетонатными производными как основа подбора прекурсоров для осаждения никельсодержащих покрытий	17
Николаев Р.Е., Кузюя Т., Хираи Ш., Васильева И.Г., Ота М., Ямамото А.	18
Сублимация $Ti_{1+x}S_2$ как способ роста монокристаллов	
Рахлин В.И., Косинова М.Л.	20
Требования к реагентам для CVD процессов формирования тонкослойных структур	
Цырендоржиева И.П., Лис А.В., Рахлин В.И.	21
Синтез летучих кремнийорганических соединений различного состава и строения для CVD процессов формирования тонкослойных структур	
Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Воронков М.Г.	22
Бис[диэтинил(гидрокарбил)силил]ацетилены	
Сысоев С.В., Черемисина Т.Н., Кузин Т.М., Зеленина Л.Н., Морозова Н.Б., Титова Е.Ф.	23
Термодинамическая характеристика летучих комплексных соединений рутения как веществ-предшественников для процессов получения материалов осаждением из газовой фазы	
Доровских С.И., Стабников П.А., Филатов Е.С., Зеленина Л.Н., Морозова Н.Б., Игуменов И.К.	25
Синтез и характеристика новых МОСVD предшественников для осаждения пленок металлического кобальта	
Левин Ю.И., Гринберг Е.Е., Котов Д.В.	27
Состояние химических форм примесей в некоторых летучих соединениях и выбор методов их очистки (на примере гидридов и хлоридов элементов)	
Гринберг Е.Е., Левин Ю.И., Стрельникова И.Е., Табунова Н.Г., Амелина А.Е.	28
Технология глубокой очистки летучих алколюлятов элементов III-V групп	
Жаданов В.Б., Сеник Б.Н., Жаданов Б.В., Гринберг Е.Е., Стрельникова И.Е.	29
Возможности улучшения технологии получения тонких слоев диоксида кремния на кварце	
Никулина Л.Д., Сысоев С.В., Ермакова Е.Н., Рахлин В.И., Косинова М.Л.	30
Изменение физико-химических свойств веществ в зависимости от положения фенильной группы в молекуле кремнийорганического соединения	

Смирнова Т.П., Яковкина Л.В., Борисов В.О., Кичай В.Н. Оксиды редких и редкоземельных металлов – новые материалы элементной базы нанoeлектроники, оптоэлектроники	32
Мяконьких А.В., Рогожин А.Е., Руденко К.В., Лукичев В.Ф., Орликовский А.А. Формирование слоев диэлектрика HfO₂ для МДП-структур нанoeлектроники в процессе P-ALD: технология, электрические и оптические свойства	34
Лебедев М.С., Семянников П.П., Трубин С.В., Прозоров П.А. Получение сверхтонких пленок оксидов гафния и алюминия методом атомно-слоевого осаждения	36
Шаяпов В.Р., Румянцев Ю.М., Дзюба А.А. Оптические исследования пленок SiC_xN_yH_z, полученных методом PECVD из гексаметилдисилазана и подвергнутых газоабразивному изнашиванию	37
Поляков М.С., Бадалян А.М., Игуменов И.К. Термическое и плазмохимическое получение тонких слоев меди с помощью метода совмещенного синтеза-переноса как модификации MOCVD	38
Чагин М.Н., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л. Особенности плазмохимического процесса синтеза тонких слоев карбонитрида кремния в реакторе с индуктивно связанной плазмой	40
Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р., Кузнецов Ф.А. Пленки оксикарбонитрида кремния: синтез, химический состав и свойства	41
Ермакова Е.Н., Румянцев Ю.М., Кичай В.Н., Лис А.В., Рахлин В.И., Косинова М.Л. Газофазный синтез тонких пленок системы Si-C-N с низким значением ε из фенилтриметилсилана и гелия	42
Забуслаев С.В., Шевцов Ю.В., Кучумов Б.М., Викулова Е.В., Игуменов И.К. Применение импульсной МО CVD для получения наноразмерных эмиссионных покрытий	43
Неизвестный И.Г., Князева М.В., Шварц Н.Л. Оптимизация условий роста нитевидных нанокристаллов арсенида галлия (Монте-Карло моделирование)	45
Меренков И.С., Мякишев К.Г., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Косинова М.Л. Плазмохимический синтез пленок h-BN из смеси боразина и аммиака	47
Пушкарев Р.В., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А. Получение слоев Si-C-N-Fe с помощью термического разложения паров трис(диэтиламино)силана и ферроцена	48
Плеханов А.Г., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А. Использование тетраметилдисилазана в сложных газовых смесях в качестве исходного вещества для получения пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния	49

Васильев В.Ю. Низкотемпературное осаждение слоев диоксида кремния в условиях суб-атмосферного давления окислением тетраэтоксисилана смесью озон-кислород при последовательно-импульсном напуске реагентов	50
Архипов В.Е., Гусельников А.В., Окотруб А.В., Смирнов А.Л., Грачев Г.Н., Багаев С.Н. Лазерно-плазменный CVD синтез массивов углеродных нанотрубок на металлических подложках	52
Городецкий Д.В., Поляков О.В., Куреня А.Г., Каныгин М.А., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. Плазмостимулированный CVD для синтеза композиционных углеродных материалов	53
Куреня А.Г., Городецкий Д.В., Асанов И.П., Окотруб А.В., Булушева Л. Г. Синтез и исследование массивов ориентированных азотсодержащих углеродных нанотрубок	54
Васильева И.Г. Определение состава пленок в мультикомпонентных и мультислоистых системах: традиционные и альтернативные методы	55
Демин В.Н., Грачев Г.Н., Смирнов А.Л. , Борисов В.О., Смирнова Т.П. Лазерный плазмохимический синтез функциональных нанокompозитных покрытий на конструкционных материалах: исследования и перспективы промышленного применения	56
Шевцов Ю.В., Васильева И.Г., Почтарь А.А., Кучумов Б.М., Игуменов И.К. Влияние условий осаждения слоев в импульсном МО CVD методе на характеристики пленок HfO₂	58
Содержание	59

«Ангара-Реактив» ООО



Общество с ограниченной ответственностью «Ангара-Реактив» - одно из ведущих предприятий малой химии в Восточной Сибири.

Производство химической продукции предприятие осуществляет на базе ранее созданного в 1964 году Ангарского завода химических реактивов. «Ангара-Реактив» ООО является членом Торгово-Промышленной палаты Восточной Сибири, имеет свой зарегистрированный товарный знак, имеет массу наград, кроме того на протяжении последних лет, по результатам своей деятельности награждается Торгово-промышленной палатой РФ «Свидетельством надёжного партнёра». В 2013 году «Ангара-Реактив» ООО вошло в первую десятку ТОП-20 предприятий лидеров по общегосударственному федеральному ранжированию хозяйственных субъектов по производству красок, лаков, эмалей и связанных с ними продуктов и было награждено

Международным рейтинговым Союзом национальных бизнес-рейтингов

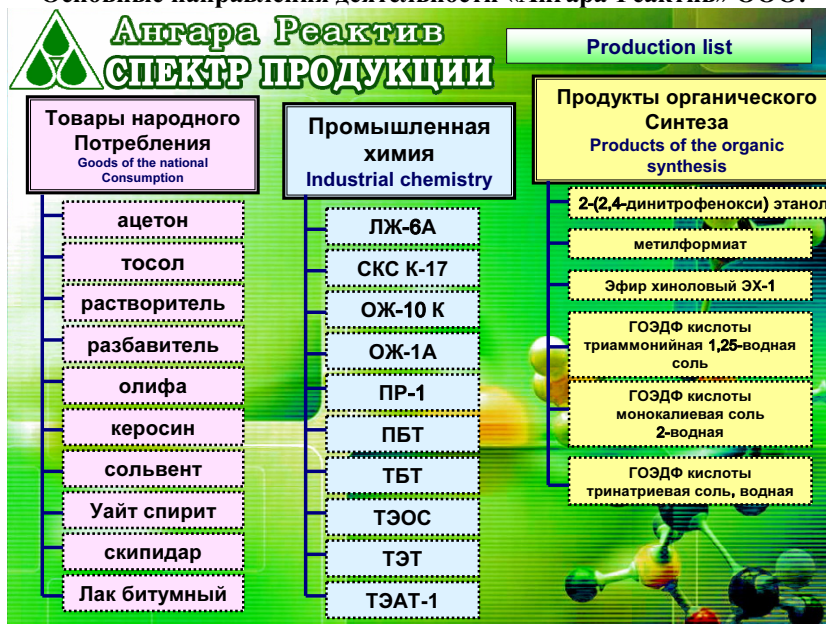
медалью **«Лидер России 2013»**, а также был вручен сертификат «Лидер России 2013»



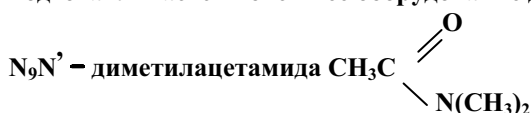
Директор «Ангара-Реактив» ООО, Шатохина В.А. была награждена орденом «Слава России» за выдающиеся заслуги перед отечеством в области государственного строительства, развития экономики и укреплении международного авторитета Российской Федерации



Основные направления деятельности «Ангара-Реактив» ООО:



В настоящий момент активными темпами идет строительство современного корпуса, подготавливается новейшее оборудование для запуска и освоения нового продукта



с планируемой мощностью выпуска продукции порядка 3 000 тонн в год.

В настоящее время ООО «Ангара-Реактив» является многопрофильным предприятием со своими: железнодорожными подъездными путями, биологическими очистными сооружениями, полигоном для утилизации химических отходов и удобрений, складскими корпусами, автобазой, химической лабораторией, производственными цехами, для осуществления своей производственной деятельности, предприятие имеет все необходимые лицензии и разрешения. Спектр применения нашей продукции очень широк; - это реактивы для различных отраслей народного хозяйства таких как: ракетно-космической, авиационной, кожевенной, металлургической, автомобильной, пищевой, горнодобывающей, электротехнической, лакокрасочной и других.

Основные группы выпускаемой продукции:

Органические вещества (The main groups of let-out production: Organic substances)

2-(2,4-динитрофенокси)этанол (моно-2,4-динитрофениловый эфир этиленгликоля) C₈H₈N₂O₆

N – фенилморфолин C₁₀H₁₃NO

Триэтил-о-ацетилицитрат (триэтиловый эфир о-ацетиллимонной кислоты) C₁₄H₂₂O₈

Эфир хиноловый ЭХ-1 C₄₂H₆₂N₂O₄ О,О'-Бис (1,3,5-три-трет-бутил-4-оксо-2,5-циклогексациенил-п-бензохинондиоксим)

Метилформиат C₂H₄O₂

I-Гидроксэтилидендифосфоновой кислоты соли:

- Тринатриевая водная C₂H₅Na₃O₇P₂·nH₂O
- Триаммонийная 1,25-водная C₂H₅(NH₄)₃O₇P₂·1,25H₂O
- Калиевая 2-водная C₂H₇KO₇P₂·2H₂O

Жидкости для дефектоскопии

Жидкость ЛЖ-6А для люминесцентной дефектоскопии.

Жидкость ПР-1, проявитель для капиллярной дефектоскопии.

Очищающая жидкость ОЖ-1А для капиллярной дефектоскопии.

(предназначены для обнаружения дефектов на поверхности металлических и других изделий в лабораторной практике).

Химическая продукция производственно-технического назначения:

Блескообразователь

Ликонда ZnSR-A, Ликонда ZnSR-C

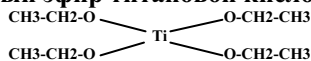
Дитолилметан CH₃C₆H₄CH₂C₆H₄CH₃

Титанорганические соединения:

Триэтаноламинтитанат (ТЭАТ-1) I-(н-бутоксид)

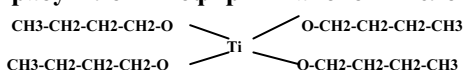
триэтаноламинтитанат и I-(бис-) 2-оксиэтил-I-аминоэтоксид триэтаноламинтитанат)

Тетраэтоксититан (ТЭТ) (тетраэтиловый эфир титановой кислоты орто) C₈H₂₀O₄Ti



Тетрабутоксититан (ТБТ) (Тетрабутиловый эфир титановой кислоты орто; Тетрабутилортотитанат)

C₁₆H₃₆O₄Ti



Полибутилтитанат, раствор (смола ПБТ) (C₈H₁₈O₃Ti)_n

Электролит для кислотных аккумуляторов; калиево-литиевый щелочной.

Растворы аминов (монометил, диметил, триметил)

Аммоний 5,5 – метилendisалицилат и др.

Товары народного потребления:

Ацетон, аммиак, разбавители, растворители, олифа «Ансол», олифа «Оксоль», Уайт-спирит, керосин, лак битумный, скипидар и многое другое.

«Ангара-Реактив» ООО расфасовывает продукцию в любых объемах, самостоятельно производит ПЭТ-тару различной ёмкости под выпускаемую продукцию.

Из года в год «Ангара-Реактив» ООО наращивает объемы производства и реализации продукции.

В настоящее время специалистами предприятия осуществляется поиск новых дополнительных рынков сбыта продукции, проводится большая работа по разработке и внедрению перспективных технологий новых производств.

Коллектив «Ангара-Реактив» ООО настроен на плодотворную работу, результатом которой является оптимизация расходов, повышение уровня качества выпускаемой продукции, что тем самым в итоге приводит к высокому уровню обслуживания всех своих клиентов!

Продукция «Ангара-Реактив» ООО пользуется большим успехом у различных предприятий: в Москве, Санкт-Петербурге, Перми, Уфе, Екатеринбурге, Дзержинске, Нижнем Тагиле и других городах, а также поставляется на экспорт в Японию, Узбекистан, Белоруссию, Монголию.

«Ангара-Реактив» ООО активно участвует в различных выставках и стремится расширить спектр продукции и потребителей, всегда рада взаимовыгодному и долгосрочному сотрудничеству со своими постоянными партнёрами и с удовольствием приглашает новых!!!

ООО «Ангара-Реактив», РФ, Иркутская область г. Ангарск промзона по автодороге №15 АБК, 8(3955)57-47-53, 57-46-42, 57-47-19, 57-30-97 E-mail: angara_rv2008@mail.ru www.ANGARAREAKTIV.RU

Вакуумные системы и электроника

Компоненты и системы для CVD, ALD процессов.

Компания «Вакуумные системы и электроника» основана в 2007 г. сотрудниками институтов СО РАН, с 2009 г. резидент Технопарка новосибирского Академгородка;

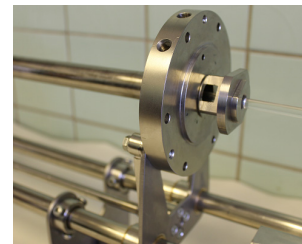
Мы поставляем заказчикам и используем в установках CVD и PVD собственного изготовления компоненты компаний мировых лидеров- Shimadzu (коррозионно-стойкие ТМН на магнитном подвесе), Horiba Stec (регуляторы расхода газа), Comdel (ВЧ-генераторы) и многие другие.



Изготовленные нами установки работают в университетах и исследовательских институтах Новосибирска, Томска, Барнаула, Белгорода, Ростова-на-Дону.

В тесном контакте с учеными РАН разработаны оригинальные компоненты для CVD систем: вакуумные камеры, системы нагрева подложек (образцов), плазмохимические реакторы. Например, вакуумный магнитный манипулятор с кварцевым штоком обеспечивает перемещение

образцов на 105 см, напуск газа, откатывание фланца и кварцевой тележки по направляющим для удобной загрузки образцов. При этом втулка, поддерживающая шток, выполнена также из кварца, чтобы в зону реактора не попадали даже микрочастицы металла. Совместно с Институтом неорганической химии (Новосибирск) мы производим CVD, PECVD системы.

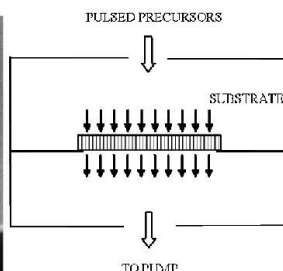
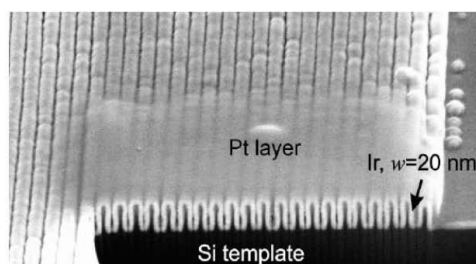


Кроме этого, мы поставляем «под ключ» готовые установки вакуумного напыления, плазмохимического травления, ионной имплантации, химического газофазного осаждения от зарубежных производителей (США, Япония, Израиль и др.).



В ALD системах Финского и Американского производства реализуется кластерный подход. ALD система может быть встроена как элемент в кластер с другими системами нанесения покрытий (PLD, магнетронное напыление и др.), травлением, шлюзом, средствами микроскопии. При этом весь цикл реализуется без контакта с атмосферой.

Внутри ALD системы реализуется модульный подход- реактор может быть легко оснащен дополнительным оборудованием в будущем по мере необходимости. Реактор имеет до 10 полностью отдельных вводов прекурсоров. Дополнительно может оснащаться отдельным источником индуктивно связанной плазмы для Plasma Enhanced ALD с 4 дополнительными газовыми линиями. С помощью данной системы возможно нанесение плёнок металлов, оксидов металлов и нитридов металлов на различные подложки, а также порошки с форм фактором 1:1000.



Наши специалисты помогут выбрать оптимальные для Ваших целей и задач решения.

Звоните: +7 (383) 2 333 280 (телефон/факс), +7 923 140 0830,

Пишите: info@vacuumel.ru

www.vacuumel.ru/

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научное издание

**Третий семинар по проблемам
химического осаждения из газовой фазы**

Программа и тезисы докладов

Ответственный за выпуск
к.х.н. КОСИНОВА Марина Леонидовна

Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н.

Подписано к печати и в свет 16.06.2013.
Формат 60×84/8.
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 9,3. Уч.-изд. л. 8,9.
Тираж 60 экз. Заказ № 119.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.