

УДК 541.49+548.734

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ СЛОЕВ
ОКТАКИС-(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)ОКТАСИЛСЕСКВИОКСАНА
И ДОДЕКАКИС-(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)ЦИКЛОГЕКСАСИЛОКСАНА**

© 2004 С.А. Громилов^{1*}, Т.В. Басова¹, Д.Ю. Емельянов², А.В. Кузьмин², С.А. Прохорова¹

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

² Новосибирский государственный университет

Статья поступила 22 апреля 2003 г.

Проведено рентгенографическое (ДРОН-RM4, $R = 192$ мм, CuK_α -излучение) и КР (Triplemate, SPEX) исследование слоев кремнийорганических соединений $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ и $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12}(\text{SiO})_6$, полученных паровым осаждением. Установлено, что слои представляют собой идеально ориентированные поликристаллические пленки. Поликристаллы октакис-(триметилсилокси)октасилсесквиоксана ориентированы в одном кристаллографическом направлении $[001]$, а додекакис-(триметилсилокси)циклогексасилоксана — в двух направлениях $[\bar{1}20]$, $[\bar{1}11]$. На основании анализа кристаллических структур в указанных направлениях определен тип плоской решетки, которой следуют молекулы и их ориентация относительно подложки.

Ключевые слова: кремнийорганические соединения, рентгенографическое исследование, комбинационное рассеяние, ориентированные слои.

Кремнийорганические соединения типа октаорганилсилсесквиоксанов являются перспективными материалами для вакуумной литографии и используются в качестве фото-, электроно- и рентгенорезистов [1, 2]. Они могут осаждаться на различные подложки путем термического испарения в вакууме (сублимацией), чувствительны к различным видам облучения, имеют наилучшее разрешение для электронных резистов 50 нм [3].

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению олигоорганилсилсесквиоксанов и широкое их использование, закономерности в ряду "кристаллоструктурная организация слоя — физико-химические свойства" ранее практически не обсуждались. Кристаллохимическое изучение структурной организации адсорбированных слоев, на наш взгляд, может прояснить на молекулярном уровне механизмы процессов, протекающих на поверхности, и использовать их при разработке физико-химических основ получения изделий с заданными характеристиками.

Настоящая работа посвящена исследованию октакис-(триметилсилокси)октасилсесквиоксана $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ и додекакис-(триметилсилокси)циклогексасилоксана $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12} \times (\text{SiO})_6$. Брутто-формулы этих соединений $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_{20}\text{Si}_{16}$ и $\text{C}_{36}\text{H}_{108}\text{O}_{18}\text{Si}_{18}$. Нами получены и исследованы ориентированные поликристаллические образцы указанных соединений. Анализ таких образцов позволяет перейти от трехмерной кристаллической структуры к ее двумерному сечению, т.е. выделенной кристаллографической плоскости. Ранее мы уже показали, что слои $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ ориентированы в одном направлении [4], т.е. они идеально ориентированы. Представлялось интересным изучить закономерности ориентирования циклического комплекса $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12}(\text{SiO})_6$. Выводы данной работы базируются на результатах рентгенографического анализа и КР спектроскопии.

* E-mail: grom@che.nsk.su

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ и $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12}(\text{SiO})_6$ описан в работе [5]. Их слои были получены конденсацией паров (вакуумная установка НВА-1 фирмы Carl Zeiss Jena, вакуум $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст., источник открытого типа, температура 140—180 °С) на различных подложках — пластинки Si, подложки из плавленого кварца и др. Подложки имели комнатную температуру. Скорость нанесения составляла 10—30 Å/с, конечная толщина слоев 0,5—1 мкм.

Образцы представляли собой тонкий ровный сплошной бесцветный прозрачный слой (диаметр пятна примерно 1 см) на указанных подложках. Подложки крепили при помощи пластилина в углублении кварцевой кюветы из набора гониометра ГУР-8. Плоскость образца и верхней поверхности указанной кюветы совмещали с помощью стеклянной пластинки.

Рентгенографическое исследование проведено на дифрактометре ДРОН-РМ4 ($R = 192$ мм, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов 2θ от 5 до 40° при комнатной температуре. Полученные дифрактограммы показаны на рис. 1 и 2. Как видно, дифрактограмма $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ представлена порядками отражений только от одной кристаллографической плоскости. На дифрактограмме $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12}(\text{SiO})_6$ имеются отражения от двух семейств плоскостей. Это свидетельствует об идеальной ориентации всех кристаллитов относительно подложки у $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ и двухкомпозиционной ориентации кристаллитов $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12}(\text{SiO})_6$.

Поляризованные КР спектры пленок были получены на приборе Triplemate SPEX, снабженном CCD детектором и микроскопом для регистрации спектров в геометрии обратного рассеяния с возбуждением линией 488 нм аргонового лазера. Плоскость поляризации рассеянного света задавали поляроидом, помещенным во входном канале спектрометра.

На рис. 3, а представлены поляризованные КР спектры пленок соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$, зарегистрированные в параллельных (*ii*) и перекрестных (*ij*) поляризациях падающего и рассеянного света. Расчет и отнесение полос в колебательных спектрах этого соединения проведены в работе [6]. Были измерены отношения интенсивностей колебаний I_{ii}/I_{ij} каждого типа симметрии в спектрах, зарегистрированные в параллельных (*ii*) и перекрестных (*ij*) поляризациях падающего и рассеянного света.

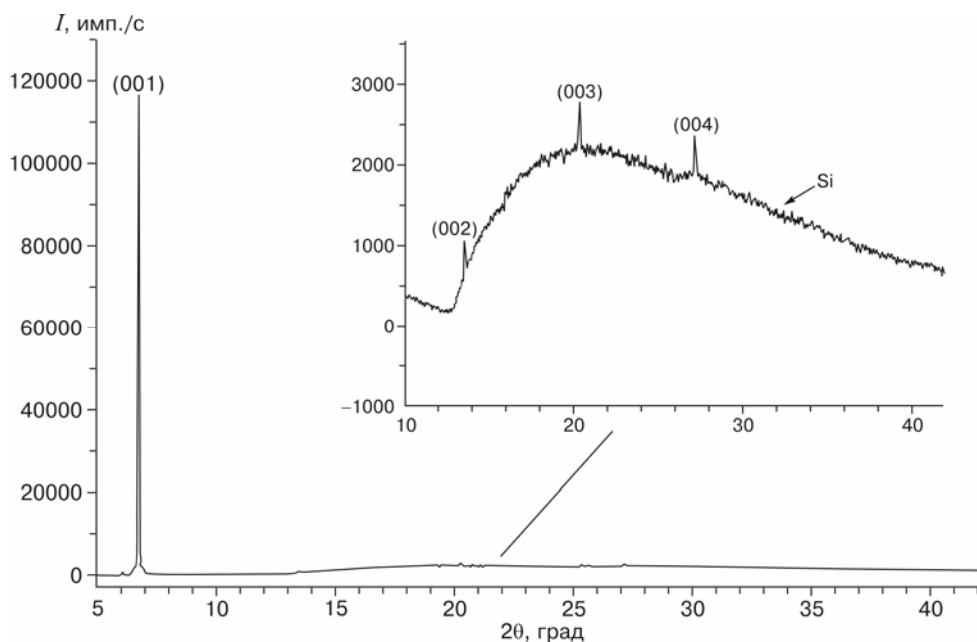
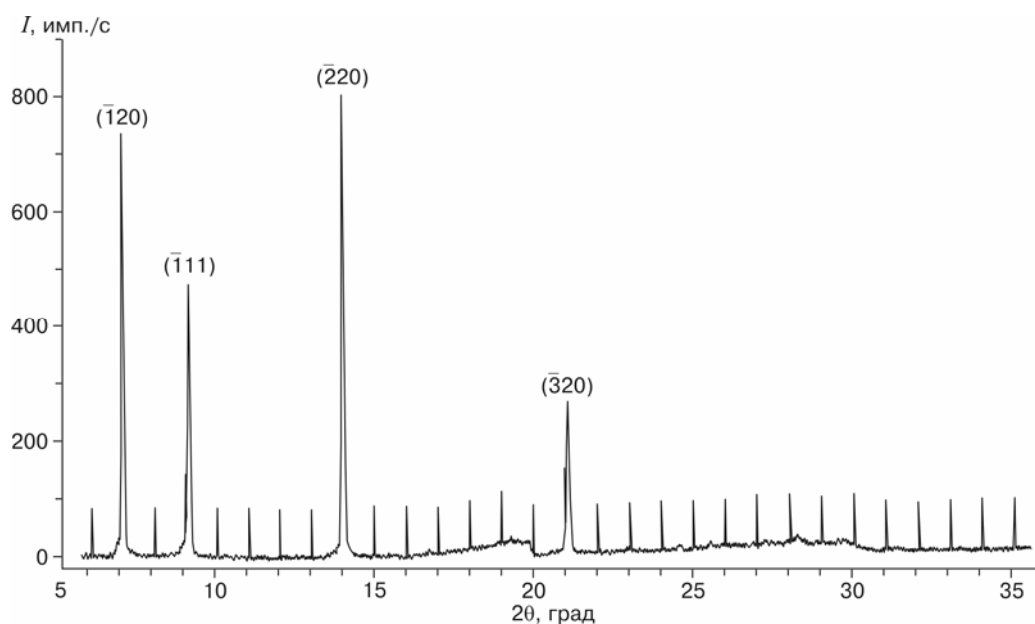


Рис. 1. Дифрактограмма образца $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ на полированной поверхности Si подложки. На выноске показан участок 2θ 10—40°

Рис. 2. Дифрактограмма образца $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12}(\text{SiO})_6$

Моды 296 и 616 см^{-1} представляют собой полносимметричные колебания, их интенсивность резко понижается в (ij) спектрах по сравнению с (ii) спектрами (см. рис. 3, а). Отношение интенсивностей I_{ii}/I_{ij} для колебаний типа F_{1g} в области 166 , 227 и 691 см^{-1} близко к 1. Такое отношение интенсивностей колебаний в КР спектрах пленки, отличное от отношения интенсивностей в спектрах мелкодисперсных порошков или растворов, свидетельствует о том, что пленка $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8 \times (\text{SiO}_{1.5})_8$ является ориентированной.

КР спектры пленки соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12}(\text{SiO})_6$, представленные на рис. 3, б, свидетельствуют об отсутствии в ней идеальной ориентации кристаллитов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Индексирование дифрактограмм проведено по данным работы [6]. Используя результаты этого исследования для $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ ($a = 11,046$, $b = 11,104$, $c = 13,554\text{ Å}$, $\alpha = 77,68$, $\beta = 82,08$, $\gamma = 84,04^\circ$, пространственная группа $P\bar{1}$) была рассчитана (программа XPOW) теоретическая дифрактограмма. Сравнивая ее с экспериментальной диф-

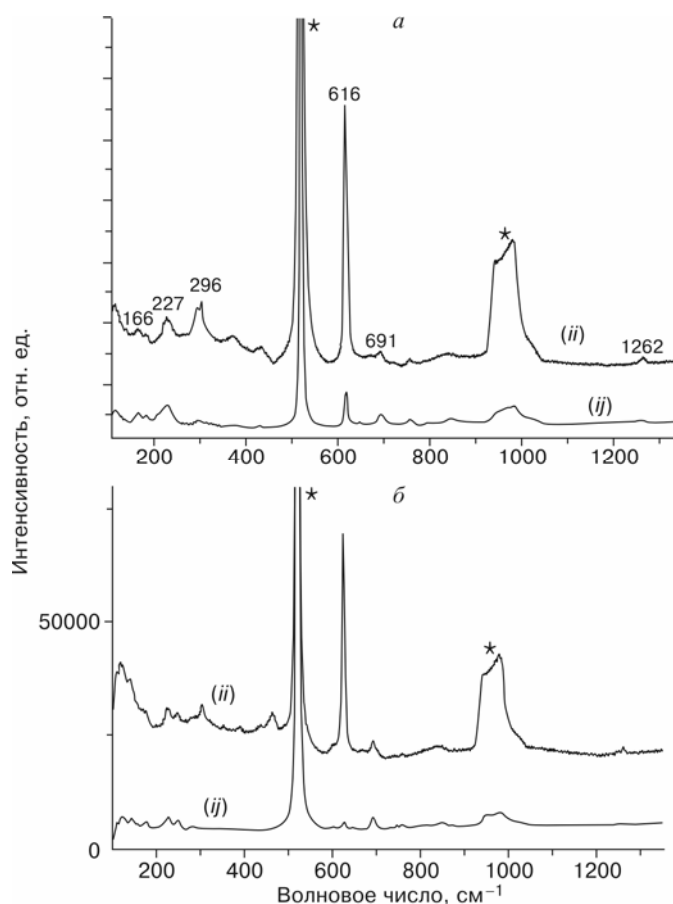


Рис. 3. Поляризованные спектры КР пленок соединений $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ (а) и $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12}(\text{SiO})_6$ (б), зарегистрированные в параллельных (ii) и перекрестных (ij) поляризациях падающего и рассеянного света

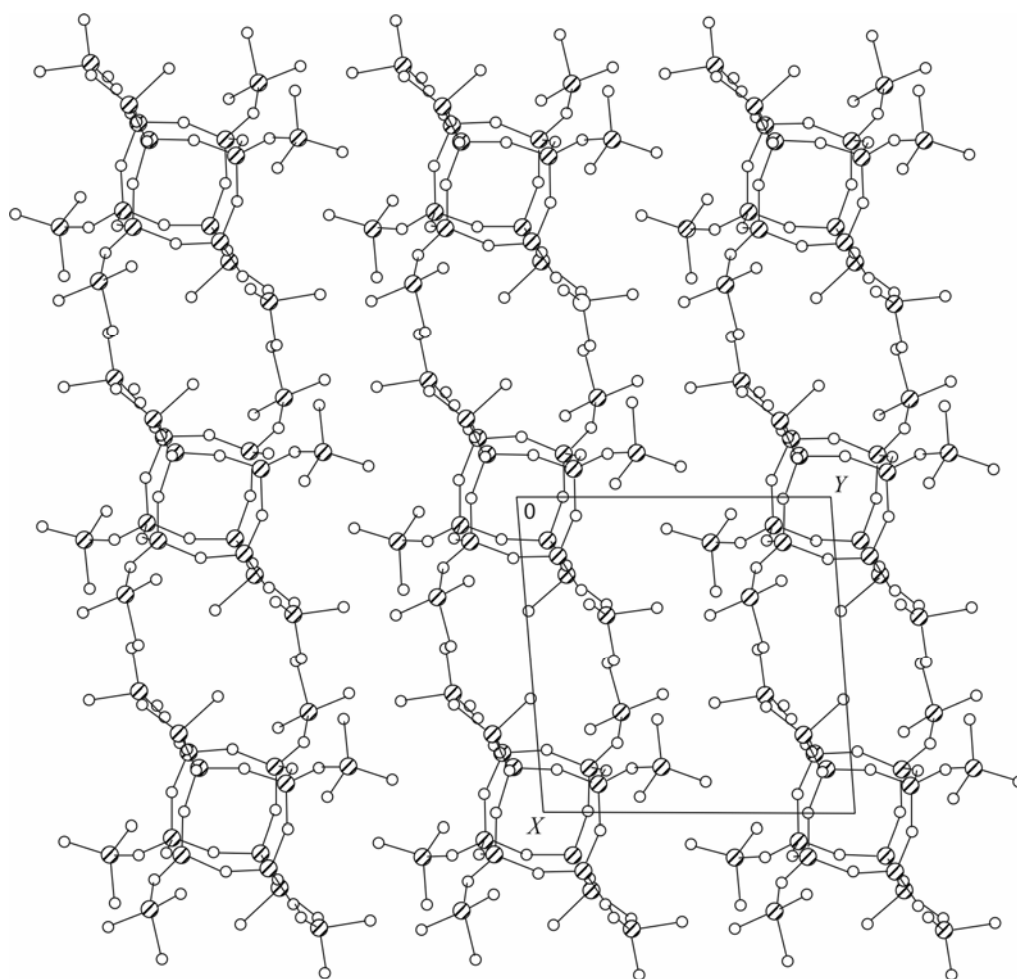


Рис. 4. Организация выделенных слоев в кристаллической структуре $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ перпендикулярно направлению $[001]$

рактограммой, мы сделали вывод об идеальной ориентированности кристаллитов $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ в направлении $[001]$. Особо следует отметить, что выделенное направление характеризуется наибольшим из имеющихся в кристаллической решетке межплоскостным расстоянием $d = 13,15 \text{ \AA}$, соответственно эти слои наиболее заселены атомами.

Установленная ориентация кристаллитов, а также рентгеноструктурные данные [7] для $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ позволяют провести анализ структурной организации их верхних наиболее развитых граней. Для этого в кристаллической структуре $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ выделим плоскость, нормаль к которой совпадает или близка к выделенному направлению $[001]$. На рис. 4 показан слой, параллельный семейству кристаллографических плоскостей (001) , выделенное направление перпендикулярно плоскости рисунка — хорошо видно, что к поверхности подложки ориентированы концевые метильные группы. Рост слоя происходит за счет повторения таких слоев через межплоскостное расстояние d_{001} .

Из сравнения теоретической дифрактограммы с экспериментальной для $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12}(\text{SiO})_6$ ($a = 25,338$, $c = 10,907 \text{ \AA}$, пространственная группа $R\bar{3}$) было установлено, что кристаллиты в образце ориентированы в двух направлениях $[\bar{1}20]$ и $[\bar{1}11]$. Расположение молекул в кристаллической решетке в данных направлениях можно увидеть на рис. 5.

Результаты КР спектроскопии подтвердили, что все кристаллиты в образце $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ ориентированы в одном направлении. Поляризованные КР спектры пленки

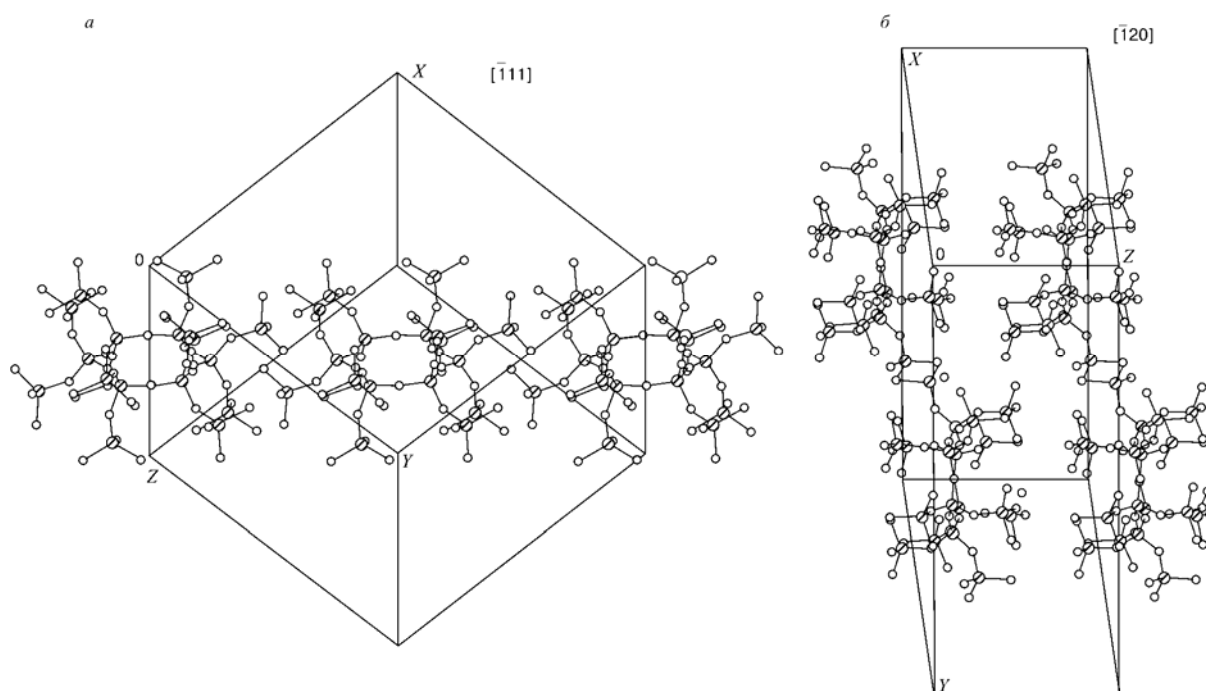


Рис. 5. Организация кристаллической структуры $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12}(\text{SiO})_6$ в направлениях $[\bar{1}11]$ и $[\bar{1}20]$

$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12}(\text{SiO})_6$ не позволяют сделать однозначный вывод о предпочтительной ориентировке кристаллитов в образце. Действительно, полученные рентгенографические данные свидетельствуют, что имеется два преимущественных направления. В направлении $[\bar{1}20]$ молекулы $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_{12}(\text{SiO})_6$ располагаются перпендикулярно плоскости образца, в направлении $[\bar{1}11]$ они составляют с ней угол $26,4^\circ$.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Р.Г. Мирскову за любезно предоставленные соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы электронного материаловедения / Под ред. акад. Ф.А. Кузнецова. – Новосибирск: Наука, 1986. – 162 с.
2. Трофимов Б.А., Цветков Ю.Д., Лешина Т.В. и др. Интеграционные программы фундаментальных исследований. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. – С. 468 – 477.
3. Литвин Л.В., Гаврилова Т.А., Плотников А.Е. // Микроэлектроника. – 1997. – **26**, № 6. – С. 451 – 457.
4. Громилов С.А., Емельянов Д.Ю., Кузьмин А.В., Прохорова С.А. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 4. – С. 766 – 768.
5. Калмычков Г.В., Рахлин В.И., Гостевский Б.А. и др. // Докл. АН. – 1998. – **362**, № 3. – С. 359 – 361.
6. Колесов Б.А., Мартынова Т.Н., Чупахина Т.И. // Журн. структур. химии. – 1988. – **29**, № 6. – С. 77 – 81.
7. Larson K. // Arkiv Kemi. – 1960. – **16**. – Р. 203.
8. Auner N., Ziemer B., Herrschaft B. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 1999. – Р. 1087 – 1094.