

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49+548.734

© 2003 С.А. Громилов^{1*}, Д.Ю. Емельянов², А.В. Кузьмин²,
С.А. Прохорова¹

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ СЛОЕВ
ОКТАКИС-(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)ОКТАСИЛСЕСКВИОКСАНА

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

² Новосибирский государственный университет

Статья поступила 27 марта 2002 г.

Проведено рентгенографическое исследование (ДРОН-RM4, $R = 192$ мм, CuK_α -излучение) и анализ структурной организации слоев октакис-(триметилсилокси)октасилсесквиоксана — $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8(\text{SiO}_{1.5})_8$. Установлено, что, независимо от типа использованных подложек, слои этого соединения, полученные газофазным осаждением, представляют собой идеально ориентированные поликристаллические пленки в направлении $[001]$. На основании анализа кристаллической структуры в указанном направлении определен тип плоской решетки, которой следуют молекулы.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, поликристаллы, летучие соединения.

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

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 слоев октакис-(триметилсилокси)октасилсесквиоксана — $(\text{Me}_3\text{SiO})_8(\text{SiO}_{1.5})_8$. Брутто-формула этого соединения $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{O}_{20}\text{Si}_{16}$, далее в тексте мы будем употреблять также сокращенное обозначение — AT_8 . Синтез данного вещества описан в работе [3]. Кристаллическая структура AT_8 была исследована методом рентгеноструктурного анализа монокристалла [4]. Нами исследованы ориентированные поликристаллические образцы. Анализ таких образцов позволяет перейти от трехмерной кристаллической структуры к ее двумерному сечению, т.е. выделенной кристаллографической плоскости. Выводы данной работы базируются на результатах рентгенографического анализа, что не исключает в дальнейшем привлечение более "тонких" методов, таких как, например, электронная микроскопия, EXAFS и др.

Экспериментальная часть. Слои AT_8 были получены конденсацией паров (вакуумная установка НВА-1 фирмы Carl Zeiss Jena, вакуум $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст., источник открытого типа, температура $140 \pm 10^\circ\text{C}$) на различных подложках — пластинки Si, подложки из плавленого кварца

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

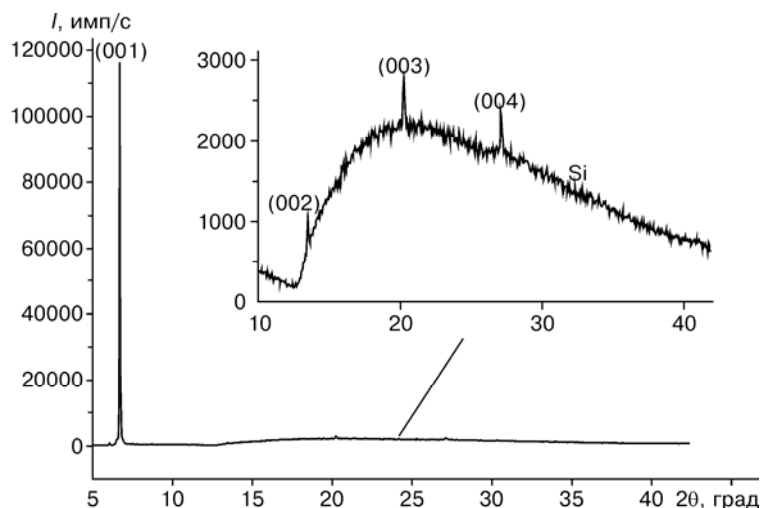


Рис. 1. Дифрактограмма образца AT_8 на полированной поверхности Si подложки. На выноске показан участок $10\text{--}40^\circ 2\theta$

и др. Подложки имели комнатную температуру. Скорость нанесения составляла $\sim 30 \text{ \AA/s}$, конечная толщина слоев $0,5\div 1 \text{ мкм}$.

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

Рентгенографическое исследование проведено на дифрактометре ДРОН-РМ4 ($R = 192 \text{ мм}$, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов 2θ от 5 до 40° при комнатной температуре. Полученная дифрактограмма (рис. 1) представлена порядками отражений только от одной кристаллографической плоскости. Это свидетельствует об идеальной ориентации всех кристаллитов относительно подложки.

Обсуждение результатов и выводы. Индексирование дифрактограмм проведено по данным работы [4]. Из сравнения теоретической дифрактограммы ($a = 11,046$, $b = 11,104$, $c = 13,554 \text{ \AA}$, $\alpha = 77,68$, $\beta = 82,08$, $\gamma = 84,04^\circ$, пространственная группа $P\bar{1}$) с экспериментальной мы сделали вывод об идеальной ориентации кристаллитов во всех изученных образцах 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. На такую особенность строения слоев других летучих соединений, в том числе октаорганилсилескквиоксанов $[CH_3SiO_{1,5}]_8$ (метил- T_8), $[C_2H_3SiO_{1,5}]_8$ (винил- T_8) и $[C_2H_5SiO_{1,5}]_8$ (этил- T_8), мы указывали ранее в [5].

Установленная ориентация кристаллитов, а также рентгеноструктурные данные [4] для AT_8 позволяют провести анализ структурной организации наиболее развитых верхних граней. Для этого в кристаллической структуре AT_8 выделим плоскость, нормаль к которой совпадает с выделенным направлением [001]. На рис. 2 показан слой комплексов, параллельный семейству кристаллографических плоскостей (001). Выделенное направление перпендикулярно плоскости рисунка. Рост пленки происходит за счет повторения таких слоев через межплоскостное расстояние d_{001} .

В работе [5] было изучено строение слоев ряда других октаорганилсилескквиоксанов. Было установлено, что, независимо от типа использованных подложек (полированные пластинки из плавленного кварца, стекла и монокристаллического кремния разной ориентации, а также подслои β -дикетоната и фталоцианина меди и др.), полученные слои представляют собой ориентированные поликристаллические пленки. В таблице представлены некоторые характеристики исследованных октаорганилсилескквиоксанов. Как видим, геометрические характеристики

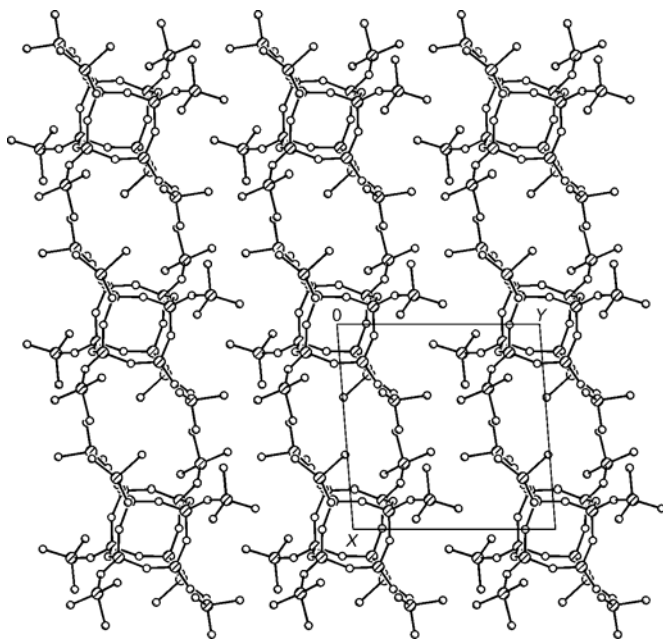


Рис. 2. Организация выделенных слоев в кристаллической структуре AT_8 в направлении $[001]$

изменяются в достаточно широких пределах — от 8,4 до 11,1 Å.

Синтез новых летучих соединений и получение ориентированных слоев дают возможность управлять геометрическими характеристиками узора поверхности. Получение слоев соединений с известной структурной организацией может повлечь за собой разработку методик создания многослойных сложных объектов (метод эпитаксии атомных слоев), в том числе и с химическим взаимодействием между молекулами. Например, результаты исследования адсорбированных слоев диваллоилметанатов $Cu(II)$ и $Ca(II)$ ме-

тодами ИК спектроскопии и EXAFS, проведенного в [9], показывают, что эти соединения выборочно и стехиометрически реагируют с гидроксильными группами на поверхности специально приготовленной подложки.

Таким образом, в данной работе осаждением в вакууме получены и рентгенодифрактометрически исследованы слои октакис-(триметилсилокси)октасилсесквиоксана — $[(CH_3)_3SiO]_8(SiO_{1,5})_8$. Еще раз отметим, что мы имели дело с ориентированными поликристаллическими пленками, т.е. было только одно выделенное относительно поверхности образца направление расположения кристаллитов.

Геометрические характеристики слоев октаорганилсилсесквиоксанов

Соединение	$a \times b$, Å	α , град	d_{001} , Å
Метил- T_8 [6]	$8,432 \times 8,432$	95,66	8,34
Винил- T_8 [7]	$9,189 \times 9,189$	95,32	9,72
Этил- T_8 [8]	$9,433 \times 9,433$	95,92	9,49
AT_8 [Наст. работа]	$11,046 \times 11,104$	77,68	13,15

Авторы выражают благодарность д.х.н. Р.Г. Мирскову за предоставленное вещество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы электронного материаловедения / Под ред. Ф.А. Кузнецова. — Новосибирск: Наука, 1986. — 162 с.
2. Лаврентьев В.И. Дис. ... докт. хим. наук. Полиэдрические олигосилсесквиоксаны. Синтез, исследование процесса образования, свойства, применение. — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1996. — 60 с.
3. Калмычков Г.В., Рахлин В.И., Гостевский Б.А. и др. // Докл. АН. — 1998. — **362**, № 3. — С. 359 — 361.
4. Auner N., Ziemer B., Herrschaft B. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. — 1999. — Р. 1087 — 1094.
5. Громилов С.А., Прохорова С.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. — 1996. — **37**, № 5. — С. 923 — 928.
6. Larson K. // Arkiv Kemi. — 1960. — **16**. — Р. 203.
7. Байдина И.А., Подберезская Н.В., Алексеев В.И. и др. // Журн. структур. химии. — 1979. — **20**, № 4. — С. 648 — 652.
8. Подберезская Н.В., Магарилл С.А., Байдина И.А. и др. // Там же. — 1982. — **23**, № 3. — С. 120 — 129.
9. Sekine R., Kawai M., Asakura K. et al. // Surface Sci. — 1992. — **278**, N 1—2. — Р. 175 — 182.