

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

Карженевская В.Ю.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
Минск, Республика Беларусь*

Позняк А.А. – канд. физ.-мат. наук, доцент

На стыке двух основных разделов химии – органической и неорганической – появилось новое направление – элементоорганическая химия. Этот раздел рассматривает строение и превращение соединений, содержащих связь углерод-элемент, где элемент – все элементы Периодической системы химических элементов, за исключением водорода, кислорода, азота, серы и брома. Элементоорганическая химия делится на металл-, бор-, фосфор-, фтор- и кремнийорганическую, рассмотрению последней и посвящена эта работа.

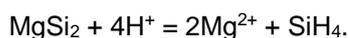
Кремнийорганические соединения – металлорганические соединения, содержащие связь углерод – кремний.

Первое кремнийорганическое соединение – тетраэтилсилан – было получено в 1863 году Чарльзом Фриделем и Джеймсом Крафтсом в результате протекания реакции тетрахлорсилана с диэтилцинком.

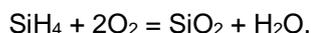
Разделяют мономерные соединения, содержащие один или несколько атомов кремния, и кремнийорганические полимеры.

Простейшим классом мономерных кремнийорганических соединений являются силаны (общая формула $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$). По физическим свойствам они сходны с алканами: растворимы в этаноле, бензине, органосиланах (производные силана с общей формулой $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n}$), сероуглероде (CS_2); первые два члена гомологического ряда силанов (моносилан SiH_4 и дисилан Si_2H_6) – бесцветные газы с неприятным запахом, трисилан (Si_3H_8) – бесцветная, ядовитая, летучая жидкость, высшие члены ряда – твёрдые вещества. Однако, т. к. связи Si-Si ($E_{\text{св}} = 176$ кДж/моль) и Si-H ($E_{\text{св}} = 364$ кДж/моль) слабее связей C-C ($E_{\text{св}} = 330$ кДж/моль) и C-H ($E_{\text{св}} = 410$ кДж/моль), силаны отличаются от углеводородов меньшей устойчивостью и большей реакционной способностью, в силу этого гомологический ряд силанов насчитывает только 8 известных соединений [1].

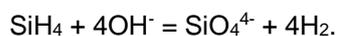
Наиболее распространённым способом получения силанов считается разложение силицидов металлов (например, силицида магния):



Силаны воспламеняются на воздухе, трисилан при контакте с воздухом взрывается. Они легко окисляются, так, например, моносилан в присутствии кислорода может самовозгораться:



Также, силаны являются хорошими восстановителями, они устойчивы в нейтральной и кислой средах, но легко гидролизуются даже в присутствии малейших следов гидроксид-ионов:



Основную ценность для микроэлектроники силаны представляют как источник чистого кремния, а моносилан как источник сверхчистого поликремния, причём такой метод получения является наиболее целесообразным экономически. Моносилан используется при изготовлении кристаллических и тонкоплёночных фотопреобразователей, жидкокристаллических экранов, подложек и технологических слоёв интегральных схем [2].

Замещение атома водорода в силанах на другие атомы, органические и неорганические группы увеличивает температуры кипения кремнийорганических соединений. Большинство кремнийорганических соединений растворимы в органических гелях. Некоторые кремнийорганические соединения, содержащие гидрофильные группы, растворимы в воде. Органосиланы, органосилоксаны – диэлектрики с высоким удельным объёмным сопротивлением порядка 10^{14} - 10^{16} Ом·см и $\text{tg}\delta$ 0,01-0,001. В инфракрасных спектрах кремнийорганических соединений полосы поглощения, обусловленные кремнийсодержащими фрагментами, примерно в пять раз более интенсивны, чем полосы соответствующих углеродных аналогов.

Наиболее известными среди производных органосиланов являются органогалогенсиланы – соединения, содержащие связь кремний – галоген (Si-Hal). Это бесцветные, дымящие на воздухе жидкости с резким запахом. Не гидролизующиеся органогалогенсиланы не пахнут, либо имеют слабый эфирный запах. Устойчивость органогалогенсиланов к нагреванию зависит от природы органического радикала у атома Si, энергии и степени ионности связи Si-Hal и понижается в ряду: Si-F > Si-Cl > Si-Br > Si-I.

Для данных веществ характерны реакции нуклеофильного замещения, реакции гидролиза, продуктами которых являются силанолы (кремнийорганические соединения, содержащие связь Si-OH) или силоксаны (содержат связь Si-O-Si):



Органогалогенсиланы вступают в реакции со спиртами, алкоголями щелочных металлов, органическими и неорганическими кислотами и их солями. В общем и целом, для таких кремнийорганических соединений характерен целый ряд разнообразных химических свойств, находящихся своё применение, чаще для синтеза других соединений.

В электронике органогалогенсиланы применяют в качестве пропитывающих веществ, антифрикционных (обладающих низким коэффициентом трения) плёнообразователей для стеклянных и металлических поверхностей. В лабораторных условиях такие соединения применяют для силилирования (введение в молекулу кремниевой группы, для образования химических связей кремний-элемент). Как и множество других кремнийорганических соединений, органогалогенсиланы играют большую роль в синтезе кремнийорганических полимеров [3].

Другие хорошо изученные кремнийорганические соединения – алкоксисиланы и ароксисиланы – эфиры ортокремниевой кислоты (H_4SiO_4). Их общие формулы: $Si(OR)_4$ и $R'_nSi(OR)_{4-n}$, где R и R' – алифатический или ароматический углеводородный радикал, R' также водород или галоген. Алкоксисиланы – бесцветные жидкости со слабым эфирным запахом, токсичны, ароксисиланы – бесцветные вязкие жидкости или кристаллы.

Соединения этих типов гидролизуются (экзотермический процесс) под действием кислот, щелочей, аминов, причём реакция ускоряется в среде гомогенизирующего (смешивающегося с водой) растворителя, например, этанола или ацетона. Преимущественно эти кремнийорганические соединения, как и органогалогенсиланы, используют в синтезе других элементоорганических продуктов, так, из тетраэтоксисилана получают алкил(арил)этоксисиланы, из триэтоксисилана – фтор-, amino- и цианоорганоетоксисиланы, из винилтриэтоксисилана (по реакции Арбузова) – фосфоркремнийорганику.

Помимо перечисленных выше, также существуют и изучаются гетероциклические соединения (имеют замкнутую структуру), органосилазаны (содержат связь Si-N-Si), органосилатианы (связь Si-S-Si) и карбофункциональные кремнийорганические соединения (содержат замещённые атомы в углеводородном радикале).

Кремнийорганические полимеры – силиконы – соединения, содержащие цепочку атомов -Si-O-Si-O-. Среди кремнийорганических полимеров выделяют: силиконовые масла (полимерные метилсилоксаны, метилдифенилсилоксаны), силиконовые каучуки (твёрдые широко применяются в производстве оболочек проводов и кабелей, жидкие – герметики), лаки, смолы, клеи – растворы кремнийорганических полимеров, обладающие отличными электроизоляционными свойствами, устойчивые к атмосферным воздействиям, перепадам температур, солнечной радиации.

Высокомолекулярные соединения кремнийорганической химии (органические смолы, эластомеры) получают в результате гидролиза мономеров: продукты гидролиза нагревают и добавляют катализатора, в результате реакции выделяется вода и образуются сложные полимеры. Кремнийорганические вещества, содержащие кислород, более склонны к полимеризации, чем соответствующие им соединения на основе углерода. Кремний, способен удерживать 2 и более гидроксильные группы. Возможность формирования сшитых молекул полимеров из циклических в основном зависит от размера органического радикала [4].

Кремнийорганические покрытия, благодаря специфической структуре цепей полисилоксана, обладают высокими диэлектрическими свойствами и поэтому широко применяются в качестве высокотемпературных электроизоляционных материалов. Фирмой «Dow Corning Co.» (США) разработаны прозрачные кремнийорганические смолы низкотемпературного отверждения, предназначенные для использования в качестве защитных покрытий жестких и гибких печатных схем, толстопленочных резисторов (до заливки) и многих других электронных компонентов сборок и приборов. Покрытия сочетают прочность и твердость полимерных смол с эластичностью эластомеров, обеспечивают высокую влагостойкость и защиту от воздействия окружающей среды в диапазоне температур от минус 65 до +200 °C [5].

Список использованных источников:

1. Воронков, М.Г. Кремний и жизнь : Биохимия, фармакология и токсикология соединений кремния / М.Г. Воронков, Г.И. Зелчан, Э.Я. Лукевич; АН ЛатвССР, Ин-т орган. синтеза. – 2-е изд., перераб. и доп. – Рига: Зинатне, 1978. – 587 с.
2. Соболевский, М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М.В. Соболевский, О.А. Музовская, Г.С. Попелева. – М.: Химия, 1975. – 296 с.
3. Степин, Б.Д. Неорганическая химия : Учеб. для хим. и химико-технол. спец. вузов. / Б.Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
4. Хананашвили, Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров : Учеб. для вузов по спец. "Хим. технология пласт. масс" / Л. М. Хананашвили, К.А. Андрианов. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1983. – 413 с.
5. Bažant, V. Organosilicon compounds / V. Bažant, V. Chvalovský und J. Rathouský // Prague: House of the Czechoslovak Academy of Sciences; New York, Academic Press, 1965-1983. – Vol. 1-10.