

546
М 61

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМ. С.М. КИРОВА

на правах рукописи

МИНКИНА Валентина Григорьевна

ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПИРОЛИТИЧЕСКИМ
РАЗЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

02.00.01 - неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МИНСК - 1984

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени
института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова АН БССР

Научный руководитель - кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
ПОПОВ В.П.

Научный консультант - доктор химических наук,
профессор
БФРЕМОВ А.А.

Официальные оппоненты - доктор химических наук,
профессор
СВИРИДОВ В.В.

- кандидат технических наук,
доцент
САМОЙЛИКОВ В.К.

Ведущая организация - ордена Ленина Институт химической
физики АН СССР

Защита состоится " 30 " ноября 1984 года в " 14 " часов на
заседании Специализированного совета К 056.01.04 по неоргани-
ческой химии ордена Трудового Красного Знамени технологическо-
го института им. С.М. Кирова по адресу: г. Минск, Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке технологичес-
кого института им. С.М. Кирова

Автореферат разослан "26" октября 1984 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета
кандидат технических наук

ДЯТЛОВА Е.М.

Актуальность работы. Процессы получения неорганических соединений из паровой фазы при термическом разложении элементоорганических соединений (ЭОС) представляют в настоящее время большой интерес в связи с возможностью получения соединений и покрытий с разными свойствами. Метод химического термораспада ЭОС в газовой фазе позволяет получать различные материалы, начиная от эпитаксиально выращенных монокристаллических пленок и кончая диэлектриками и проводящими пленками.

Сложность процесса термического разложения ЭОС из газовой фазы, протекание которого зависит от большого числа факторов, делает затруднительным нахождение оптимальных условий его осуществления.

В связи с этим актуальной при проектировании промышленных реакторов является разработка обобщенных принципов их расчета, позволяющих оптимизировать технологический процесс.

При проведении исследований возникает необходимость в определении кинетических характеристик процесса. Ряд ЭОС, используемых в пиролитических процессах осаждения, обладают такими физико-химическими свойствами (взрывоопасные, ядовитые), которые затрудняют определение кинетических характеристик данных процессов стандартными методиками. Поэтому актуальной является задача создания нового метода определения кинетических констант термораспада ЭОС, основанного на математическом моделировании.

Цель работы. Оптимизация условий получения неорганических покрытий пиролитическим распадом элементоорганических соединений на основе изучения кинетики и моделирования процесса термоллиза.

Научная новизна

- экспериментально определены в проточной системе эффективные скорости термораспада тетраэтоксисилана (ТЭОС), этил-, диэтил-, трет-бутилферроценов, бисареновых комплексов хрома, диэтилцинка, диметилселена;

- определен порядок реакции и энергия активации каждого из исследуемых веществ;

- предложен механизм образования селенида цинка;

- разработана физико-математическая модель процесса получения неорганических соединений из парогазовой смеси пиролизом ЭОС, преимущество которой заключается в учете одновременного влияния тепло- и массообмена, газодинамики, кинетики термораспада и индивидуальных свойств каждого из исследуемых соединений;

- показана возможность использования данной модели для установления механизма термораспада ЭОС и оптимизации процесса получения неорганических покрытий из элементоорганических соединений;

- предложен метод для определения эффективных констант скоростей термораспада различных ЭОС, основанный на математическом моделировании и использовании данных по скоростям осаждения слоев неорганических материалов.

Практическая значимость работы. Исследования по получению неорганических соединений пиролитическим разложением с использованием моделирования процесса нашли свое применение в изучении кинетики термораспада алкоксипроизводных германия, бора, титана. Найденные по новому методу, предложенному в работе, кинетические константы использованы во ВНИИ ИРЕА (г. Москва). Полученные в работе результаты были использованы для расчета реактора получения селенида цинка из паровой фазы СКТБ КПМС с ОП АН Азерб.ССР. Экономический эффект от внедрения реактора в производство составит 40 тыс. руб/год. Физико-математическая модель, описывающая процесс термораспада ЭОС, использована при разработке основ технологии получения заготовок селенида цинка оптического качества, что дало экономический эффект 300 тыс. руб/год.

Апробация работы. Основные научные положения и результаты работы докладывались: на III и IV Всесоюзных совещаниях по применению металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Горький, 1980, 1983 г.г.; на IX Всесоюзном совещании по теории и практике газотермического нанесения покрытия. Дмитров, 1983 г.; на Всесоюзной конференции "Многофазные потоки в плазменной технологии". Барнаул, 1984 г.; на VII Всесоюзной конференции по тепло- и массообмену. Минск, 1984 г.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы отражены в 7 печатных публикациях.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, приложения, списка литературы, включающего 139 наименований отечественных и зарубежных авторов.

В первой главе приводится обзор литературы, в котором изложены условия получения, характеристики и области применения неорганических покрытий, образующихся при термическом разложении ЭОС в газовой фазе.

В качестве основного объекта рассмотрения является диоксид

кремния, полученный из ТЭОС. Такой выбор связан с тем, что условия термического разложения тетраэтоксисилана типичны для многих ЭОС. ТЭОС дешевое, производящееся в стране в больших масштабах сырье и по своим физико-химическим характеристикам удобен при проведении экспериментов.

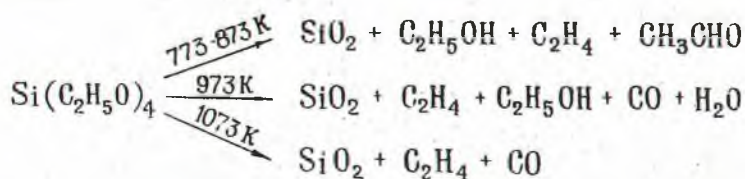
Из литературного обзора следует, что, как правило, парофазовые пиролитические процессы с использованием алколюлятов кремния проводят при атмосферном давлении в токе газа-носителя при относительно невысоких температурах. Это обуславливает простоту аппаратного оформления такого процесса и широкое его распространение. Однако, имеющиеся данные по кинетическим характеристикам термолиза ТЭОС достаточно противоречивы. Кинетические характеристики исследуемых ЭОС (бисареновые комплексы хрома, замещенные ферроцены, алкильные соединения цинка и селена) при их термическом разложении в газовой фазе получены в статических условиях, в то время как сам процесс осаждения неорганических слоев из ЭОС осуществляется в проточных системах.

Экспериментальные данные не обобщены кем-либо из исследователей таким образом, чтобы это обобщение могло явиться основой для расчета промышленных установок, а также для нахождения оптимальных режимов действующих аппаратов.

На основании литературных данных сформулированы основные задачи настоящей работы.

Во второй главе описываются физико-химическая и математическая модели процесса термораспада ЭОС на примере тетраэтоксисилана.

Результаты масс-спектрометрического анализа газовой фазы при термолизе ТЭОС в интервале температур 773-1073 К позволяют записать реакции суммарного процесса в интересующих интервалах температур



С целью описания процесса наращивания неорганических покрытий из газовой фазы при термическом разложении ЭОС для смеси ТЭОС - аргон - продукты термораспада решалась система дифференциальных

уравнений неразрывности, количества движения, энергии, переноса массы, состояния для стационарного ламинарного потока в горизонтальном цилиндрическом канале. Для определения граничных условий по концентрациям компонентов газовой смеси необходимо знать механизм процесса термораспада ТЭОС. Что касается соединения кремния, возникающего при термическом разложении, то возможно, во-первых, непосредственное образование SiO_2 в газовой фазе и его диффузия к поверхности осаждения с последующей адсорбцией SiO_2 и его ориентацией на этой поверхности; во-вторых, диффузия ТЭОС к нагретой поверхности, адсорбция его на ней и гетерогенное разложение до диоксида кремния.

При гомогенном распаде ТЭОС в уравнение переноса массы вносится член источника. I_i , обозначающий скорость возникновения или исчезновения i -го компонента смеси в результате термораспада. В зоне реакции ТЭОС разлагается и возникают продукты термоллиза:

$$I_i = -\rho k c_i, \quad I_i = \frac{M_i}{M_1} \rho k c_i, \quad i = 2-5.$$

Система уравнений решалась при следующих граничных условиях: на входе в канал

$$x = 0, \quad 0 < r < h/2, \quad u = u_0, \quad v = 0, \quad T = T_0, \quad C_1 = C_{01}, \quad C_6 = C_{06};$$

на поверхности

$$x = 0, \quad r = h/2, \quad u = v = 0, \quad T = T_n(x),$$

по гомогенному механизму

$$\frac{\partial C_1}{\partial r} = 0, \quad C_2 = 0, \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0, \quad i = 3-5,$$

по гетерогенному механизму

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial r} = k c_1, \quad \frac{D_i}{M_i} \frac{\partial C_i}{\partial r} = \sum_{i=3}^5 \frac{D_i}{M_i} \frac{\partial C_i}{\partial r};$$

на оси канала

$$r > 0, \quad r = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0, \quad i = 1-5.$$

Система дифференциальных уравнений с граничными условиями решалась численно методом конечных разностей по неявной схеме. При решении учитывалась зависимость физических свойств (плотности, теплоемкости, теплопроводности, вязкости, коэффициентов диффузии) от температуры и концентрации компонентов газовой смеси.

Таким образом, задавшись значением константы скорости термораспада ТЭОС, в результате машинного счета можно определить все величины, входящие в данную систему уравнений и скорость осаждения образующегося покрытия. В зависимости от выбора константы скорости реакции и механизма термораспада меняется не только количественное значение скорости осаждения образующегося слоя, но и характер кривой распределения скорости осаждения по длине канала. Исходя из вышесказанного, возникает необходимость в экспериментальном определении константы скорости реакции термораспада.

В третьей главе определены эффективные константы скорости термораспада ТЭОС, бисареновых комплексов хрома (67% этилбензолдиэтилбензолхрома и 33% бисэтилбензолхрома), замещенных ферроценов, диэтилцинка, диметилселена. Все эти соединения используют для получения неорганических покрытий. Кинетика термораспада изучалась методом импульсной газохроматографии, разработанным в НИИХимии при Горьковском Государственном Университете им. Н.И. Лобачевского.

Принцип работы основан на том, что через сравнительную камеру катарометра проходит ЭОС, через измерительную камеру - продукты разложения и оставшееся ЭОС. Имея калибровочную кривую с фиксированными точками процентного разложения, можно по значениям теплопроводности смеси установить значение степени разложения α . Усредненную по всей длине реактора степень разложения определяли по изменению площади газохроматографических пиков до и после разложения, как среднее из 8-10 опытов.

В установленном режиме степень разложения исследуемых ЭОС не зависит от вводимого за один импульс количества пробы. Отсюда сделан вывод о первом порядке реакции термораспада исследуемых ЭОС. Разложение ЭОС протекает с изменением числа молей и, следовательно, объема реакционной смеси во времени. Но при достаточно большом разбавлении ЭОС газом-носителем этим изменением можно пренебречь. Поэтому термораспад может быть описан кинетическим уравнением реакции первого порядка при постоянном объеме. Учитывалось, что в случае гомогенно-гетерогенного и гетерогенного гомофазных процессов скорость реакции зависит от отношения поверхности раздела фаз S , на которой происходит превращение, к объему реакционной смеси V .

Работа проводилась в кинетическом режиме: в области независимости константы скорости реакции от скорости газового потока. В то же время было показано, что степень разложения зависит от расхода газовой смеси. С ростом скорости газового потока сокращается время пребывания исследуемого вещества в реакционной зоне, и, следовательно, меньшее его количество успевает разложиться.

На примере этилферроцена изучено влияние поверхности и материала реактора, отношения поверхности к объему на скорость процесса термодиза. Реакция нечувствительна к материалу реактора (кварц, сталь), так как стенки его быстро покрываются продуктами распада этилферроцена. В то же время термолиз этилферроцена ускоряется твердыми продуктами распада бисэтилбензолхрома и диизопропилникеллоцена, полученными в предварительных опытах. Твердый продукт термолиза этилферроцена обладает в несколько десятков раз меньшей активностью, чем твердые продукты термолиза бисэтилбензолхрома и диизопропилникеллоцена. Таким образом, каталитическое влияние поверхности указывает на гетерогенный механизм термораспада этилферроцена. Изменение отношения поверхности к объему (S/V) практически не влияет на константу скорости термораспада этилферроцена, что свидетельствует о наличии гомогенного термолиза (табл. I).

Таблица I

Влияние природы поверхности на скорость реакции термического разложения этилферроцена при 773 K

Материал реактора	S/V m^{-1}	G мл/мин	τ с	α	$k \cdot 10^5$ c^{-1}
стеклянный	32	7,2	II, I	0,52	6,7
	78	7,2	II, I	0,49	6, I
стальной	100	17,7	2,9	0,18	6,6
	100	17,4	3,0	0,74	45,5 ^a
	100	20,0	2,6	0,94	107,7 ^b

Примечание: а - на твердых продуктах пиролиза бисэтилбензолхрома, б - на твердых продуктах пиролиза диизопропилникеллоцена.

На основании полученных данных можно сделать вывод о гомогенно-гетерогенном механизме протекания процесса термораспада этилферроцена с преобладанием гетерогенного фактора. В зависимости от преобладания того или другого фактора значение константы скорости термораспада ЭОС надо рассчитывать с учетом конкретного механизма.

Для каждого ЭОС в аррениусовских координатах зависимость $\lg k = f (1 / T)$ ложится практически на прямую. По наклону прямой определяют энергию активации процесса термоллиза. Обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов получена температурная зависимость константы скорости термоллиза ЭОС в открытой системе (табл. 2).

Таблица 2

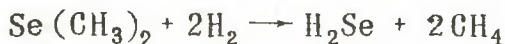
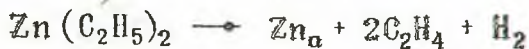
Температурная зависимость константы скорости реакций термораспада ЭОС в открытой системе

№: Элементоорганические соединения	$k_0 \text{ с}^{-1}$	E_a : кДж/моль	Температурный интервал, К
1. Тетраэтоксисилан	$10^{4,5 \pm 0,35}$	$83,6 \pm 5,4$	773-853
2. Бисареновые комплексы хрома	$10^{8,8 \pm 0,7}$	$149,2 \pm 9,6$	723-833
3. Этилферроцен	$10^{6,8 \pm 0,4}$	$117,8 \pm 6,7$	723-833
4. Диэтилферроцен	$10^{5,0 \pm 0,3}$	$89,5 \pm 5,0$	723-833
5. Трет-бутилферроцен	$10^{5,45 \pm 0,93}$	$84,8 \pm 11,3$	623-683
6. Диэтилцинк	$10^{16,13 \pm 0,9}$	$199,0 \pm 10,5$	583-633
7. Диметилселен	$10^{8,22 \pm 0,33}$	$132,1 \pm 3,3$	698-773
8. Система диэтилцинк-диметилселен	$10^{9,66 \pm 0,2}$	$155,5 \pm 2,1$	718-773

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что увеличение числа этильных групп и замена их на трет-бутильную группу уменьшает термостабильность замещенных ферроценов, увеличивая константу скорости распада ($k_3 = 0,009 \text{ с}^{-1}$, $k_4 = 0,018 \text{ с}^{-1}$, $k_5 = 0,036 \text{ с}^{-1}$ при 723 К). При увеличении температуры (803 К) расхождение в стабильности ферроценов уменьшается ($k_3 = 0,0125 \text{ с}^{-1}$,

$$k_4 = 0,0134 \text{ с}^{-1}, \quad k_5 = 0,0142 \text{ с}^{-1}.$$

Из сопоставления численных значений констант скоростей термораспада (табл. 2) видно, что скорость разложения диэтилцинка значительно выше скорости разложения системы диэтилцинк-диметилселен ($k_6 = 468 \text{ с}^{-1}$, $k_8 = 0,138 \text{ с}^{-1}$ при 773 К), в то время как скорость разложения диметилселена близка к скорости разложения указанной системы ($k_7 = 0,27 \text{ с}^{-1}$ при 773 К). На основании кинетических данных можно сделать вывод о том, что лимитирующей стадией в процессе образования селенида цинка из данных веществ будет разложение диметилселена, в то время как диэтилцинк быстро разлагается до цинка, адсорбирующегося на поверхности (Zn_a). Отсюда следует предположение о возможном механизме протекания процесса образования селенида цинка



Подтверждением приведенного механизма служит наблюдаемый визуально на стенках канала металлический цинк в случае избытка на входе диэтилцинка. Правильно сделанный выбор константы скорости термораспада ЭОС, рассчитанной по гомогенному или гетерогенному механизму, позволяет использовать данную константу в математической модели процесса термоллиза ЭОС.

Результат, полученный для ТЭОС (табл. 2), хорошо согласуется с данными работы / I /, где константа скорости термораспада ТЭОС получена в проточной системе в интервале температур 773-1173 К. Такое совпадение позволяет использовать полученное нами выражение в диапазоне температур 773-1073 К. Правомерность такого решения подтверждается последующими экспериментами по наращиванию покрытий диоксида кремния из ТЭОС.

В четвертой главе приводятся результаты экспериментов по наращиванию диоксида кремния в реакторе проточного типа, сравнение их с результатами расчета по приведенной выше математической модели

термораспада ТЭОС и оптимизируется процесс наращивания защитных покрытий SiO_2 .

Термораспад ТЭОС (марки УСЧ) проводили на установке, схематически изображенной на рис. I. В качестве газа-носителя и газа-разбавителя использовали аргон (XЧ). На входе в реактор происходит смешение парогазовой смеси с газом разбавителем. Парогазовая смесь поступает в термостатируемую камеру 7, в которой происходит гидродинамическая и тепловая стабилизация потока. Устройство реактора обеспечивает требуемый профиль скоростей в рабочей зоне реактора, который находится в печи 8, имеющей регулятор температуры. Чтобы управлять скоростью осаждения, регулировали как расход газа-разбавителя, так и парциальное давление ТЭОС изменением температуры испарителя.

Отмечено, что при снижении температуры испарителя до комнатной (298 К) концентрация паров ТЭОС в аргоне становится незначительной (10^{-5} – 10^{-6} % об.) и осаждение SiO_2 практически не происходит. Термолиз ТЭОС при температуре в реакционной зоне ниже 773 К в течение 55 минут не приводит к заметному образованию SiO_2 , то-есть, толщина слоя не превышает 0,01–0,03 мкм, что соответствует крайне низкой скорости осаждения SiO_2 .

Исследовалось влияние различных параметров процесса на скорость осаждения SiO_2 : температура в зоне реакции – $T_{\text{п}}$, температура испарителя – $T_{\text{исп}}$, скорость газового потока – G .

Так как температура на входе в реакционную зону значительно ниже, чем в самой зоне, то на определенном участке реактора имеет место только прогрев парогазовой смеси до температуры термолиза и, следовательно, SiO_2 не образуется.

Из зависимости скорости осаждения SiO_2 от температуры в зоне реакции определена энергия активации процесса термораспада по скорости осаждения $E_a = 183,3$ кДж/моль. Увеличение расхода от 1 до 6 л/мин вызывает уменьшение скорости осаждения, связанное с разбавлением парогазовой смеси и соответствующим снижением концентрации ТЭОС на входе. В случае, когда входная концентрация ТЭОС не меняется, оставаясь постоянной за счет регулирования температуры испарителя, то уменьшение скорости осаждения с увеличением расхода газа-разбавителя связано с тем, что увеличивается унос ТЭОС и меньшее его количество успевает разложиться, а, следовательно, образуется и меньше SiO_2 (рис.3 – □, рис.4 – ○).

Рассмотренная обратная зависимость скорости осаждения от расхода газовой смеси свидетельствует о гомогенном механизме термораспада ТЭОС.

Важной характеристикой образующейся пленки диоксида кремния является ее плотность. Оценка плотности и структурной однородности толщины SiO_2 проводилась по скорости травления в буферном травителе плавиковой кислоты состава 400 г NH_4F + 156 мл 48%-ной HF + 800 мл H_2O . Показателем большей плотности служило уменьшение скорости травления, а постоянство скорости травления по толщине пленки вдоль канала указывало на ее структурную однородность.

Таблица 3
Зависимость скорости травления диоксида кремния от режима осаждения в аргоне

$T_{\text{п}}=873 \text{ К}, T_{\text{исп.}}=378 \text{ К}; G=3 \text{ л/мин}, T_{\text{исп.}}=378 \text{ К}; T_{\text{п}}=873 \text{ К}, G=3 \text{ л/мин}$					
Расход газа-разбавителя, л/мин	$V_{\text{травл.}}$, мкм/мин	Температура в зоне реак: ции, К	$V_{\text{травл.}}$, мкм/мин	Температура испарителя, К	$V_{\text{травл.}}$, мкм/мин
1,0	0,26	873	0,16	348	-
2,0	0,19	923	0,36	378	0,16
3,0	0,16	973	0,42	391	0,36
6,0	0,08	1073	0,48	413	1,20

Скорость травления сравнивалась со скоростями травления диоксида кремния полученного другими методами. При термическом, анодном окислении и силанировании скорость травления равна 0,06 / 2 /, 0,60 / 2 /, 0,12 - 0,60 мкм/мин / 2 / соответственно. Из сравнения следует, что скорости травления полученных пленок вполне удовлетворительны, что свидетельствует о достаточно высокой плотности полученных пленок SiO_2 . Наиболее качественные по плотности и структурной однородности пленки получены при 873 К, расходе газовой смеси 3 л/мин, скорости травления 0,16 мкм/мин, скорости осаждения 0,003-0,004 мкм/мин.

Целью данного эксперимента была проверка математической модели, описывающей процесс термораспада ТЭОС. Результаты сравнения представлены на рис.2-4. Максимальное расхождение с экспериментом составляет не более 25%. Последнее имеет место в случае значительного

повышения концентрации в реакционной зоне за счет малого разбавления (1 л/мин) или высокой температуры испарителя (413 К). Можно предположить, что тогда в объеме образуются частицы SiO_2 , которые сносятся потоком аргона. Это предположение подтверждается наблюдаемой при эксперименте пылью, образующейся на поверхности. Модель не учитывает описанного выше процесса образования частиц SiO_2 в объеме реактора, считая, что весь образующийся SiO_2 диффундирует к поверхности и адсорбируется на ней. Этим и объясняется завышенный результат счета по сравнению с экспериментальными данными (рис.3, кривая 1; рис.4, кривая 4). Так как при получении покрытий стремятся не только к равномерности распределения толщины наращиваемого слоя, но и к высокому его качеству, то, следовательно, можно сделать вывод о нецелесообразности проведения процесса при высоких концентрациях.

Расчет профилей скорости газового потока, температуры и концентрации образующегося SiO_2 вдоль и по сечению реакционной зоны подтвержден результатами экспериментов.

Используя расчетные кривые зависимости скорости осаждения SiO_2 от температуры в реакционной зоне, было получено значение энергии активации по скорости осаждения SiO_2 , равное 169 кДж/моль. Расхождение с определенной из экспериментальных кривых энергией активации составляет ~8%.

Из анализа полученных данных следует, что математическая модель удовлетворительно описывает процесс термораспада ТЭОС и дает не только качественное, но и количественное совпадение с экспериментом. В области умеренных концентраций максимальное расхождение с экспериментом составляет 6-12%, а при низких концентрациях 2-5%.

Так как модель адекватна, то она может служить для выбора оптимального технологического режима, где в качестве критерия выступает равномерность толщины наращиваемого слоя SiO_2 по длине канала. Равномерность распределения наращиваемого слоя SiO_2 улучшается с увеличением перепада температуры на концах реакционной зоны. При однородном профиле температуры хорошая равномерность толщины наращиваемого слоя достигается уменьшением расхода газовой смеси, проходящей через реакционную зону при постоянной входной концентрации ТЭОС. Наряду с улучшением равномерности достигается более высокие значения скорости осаждения, а, следовательно,

ускоряется процесс наращивания диоксида кремния.

Таким образом, варьируя технологическими параметрами (температурами испарителя и в реакционной зоне, расходами газовой смеси) можно добиться наилучшей равномерности распределения толщины наращиваемого слоя диоксида кремния при максимальной скорости осаждения данного слоя.

В пятой главе на базе данной математической модели был предложен новый метод определения констант скоростей термораспада ЭОС.

Суть метода заключается в проведении экспериментов по наращиванию твердого продукта термораспада ЭОС. Определяется толщина полученного покрытия и ее распределение по длине реакционной зоны, в которой идет осаждение, при разных режимах. Строятся профили скорости осаждения по длине канала в зависимости от используемых режимов. Следующим шагом является ввод в математическую модель первого приближения для выражения константы скорости термораспада ЭОС и расчетным путем определяется профиль скорости осаждения в реакционной зоне. Если из сравнения расчетной кривой с данными эксперимента следует, что скорость термораспада реального процесса ниже, то, следовательно, выбранное первое приближение константы скорости завышено. Отсюда следует, что в качестве второго приближения надо брать уменьшенное значение константы скорости.

Таким образом, расчет позволяет установить истинное значение константы скорости термораспада ЭОС. Действие данного метода рассмотрено на примере с тетраэтоксисиланом.

ВЫВОДЫ

1. Разработана физико-математическая модель процесса образования неорганических покрытий из паровой фазы термораспадом ЭОС. Отличие данной модели по сравнению с имеющимися состоит в том, что она учитывает совместное влияние на протекание процесса теплообмена, массообмена, газодинамики, кинетики термораспада и индивидуальных свойств каждого из исследуемых веществ.

2. Определены кинетические константы термического разложения ряда ЭОС, используемых для получения неорганических покрытий (замещенные ферроцены, ТЭОС, бисареновые комплексы хрома, диэтилцинк, диметилселен).

3. Установлено, что реакции термораспада исследуемых ЭОС - первого порядка. На примере этилферроцена рассмотрено влияние природы

поверхности на скорость реакции термораспада и сделан вывод о гомогенно-гетерогенном механизме протекания процесса с преобладанием гетерогенного фактора.

4. На основании полученных данных по кинетике термораспада диэтилцинка, диметилселена и системы диэтилцинка-диметилселен предложен механизм образования селенида цинка; лимитирующей стадией в процессе будет разложение диметилселена, диэтилцинка быстро разлагается до цинка, адсорбирующегося на поверхность.

5. На примере ЭОС установлена адекватность физико-математической модели и возможность ее использования для объяснения механизма термораспада ЭОС из паровой фазы и оптимизации процесса наращивания покрытий, полученных из ЭОС. Полученные в работе результаты были использованы для расчета реактора селенида цинка из паровой фазы СКТЕ КПМС с ОП АН Азерб.ССР и при разработке основ технологии получения заготовок селенида цинка оптического качества, что позволило сократить количество экспериментов, связанных с использованием дорогостоящих токсичных материалов и дало экономический эффект 300 тыс. руб/год.

6. Предложен метод для определения эффективной константы скорости термораспада ЭОС, основанный на использовании данных по скорости осаждения слоев неорганических материалов и физико-математической модели, описывающей процесс получения неорганических покрытий из ЭОС. Найденные по данному методу кинетические константы использованы во ВНИИ химических реактивов и особо чистых веществ (г. Москва) при разработке плазмохимических методов получения оксидов бора, германия и титана.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

x, r - продольная и поперечная координаты; u, v - продольная и поперечная составляющие скорости течения газовой смеси; C_i - весовая концентрация i -го компонента; h - диаметр канала; M - молекулярный вес; D_i - коэффициент диффузии i -го компонента в смеси; ρ - плотность газовой смеси; τ - время контакта; V - скорость осаждения; k_p - частотный фактор; E_a - энергия активации.

Подстрочные индексы: 0 - на входе в канал, 1 - $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, 2 - SiO_2 , 3 - C_2H_4 , 4 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 5 - CO , 6 - Ar .

Цитируемая литература:

1. Иванов М.Я., Компаниец В.З., Купряшкина Т.Н. Исследование кинетики плазмохимического синтеза оксидов повышенной степени чистоты. - Тез. докл. III Всесоюзного совещания "Плазменные процессы в металлургии неорганических материалов". М., ИМЕТ, 1979.

2. Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия. /Под ред. Р.Бургера и Р.Донована. - М.: Мир, с. 100-102, 1969.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Дягилева Л.М., Рабинович В.Г. (Минкина В.Г.), Цыганова Е.И. Исследование кинетики пиролиза тетраэтоксисилана с учетом тепло-и массообмена. - В кн.: III Всесоюзное совещание по применению МОС для получения металлических и окисных покрытий. Тезисы докладов. Горький, 1980, с. 46-47.

2. Дягилева Л.М., Цыганова Е.И., Рабинович В.Г. (Минкина В.Г.) Изучение пиролиза ферроценов в открытой системе. - Ж. общей химии, 1981, т. 51, № 8, с.1838-1842.

3. Рабинович В.Г. (Минкина В.Г.) Исследование процесса наращивания окисных плёнок алюминия из ацетилацетоната алюминия. - Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1981, т.7, № 6, с. 1008-1011.

4. Дягилева Л.М., Попов В.П., Цыганова Е.И., Рабинович В.Г. (Минкина В.Г.) Изучение пиролиза бисаренов хрома в открытой системе. - Ж. прикл. химии, 1983, т. 56, № 1, с. 16-19.

5. Минкина В.Г. Исследование процесса осаждения пленки диоксида кремния методом термического разложения тетраэтоксисилана с учетом тепло-и массообмена. - В кн.: Применение МОС для получения неорганических покрытий и материалов. - М.: Наука, 1983, с. 92-94.

6. Попов В.П., Минкина В.Г., Дягилева Л.М., Диденкулова И.И. Моноделитрование химического осаждения пленок селенида цинка из $Zn(C_2H_5)_2$ и $Se(CH_3)_2$ или H_2Se . - В кн.: Применение МОС для получения неорганических покрытий и материалов. - М.: Наука, 1983, с. 118-120.

7. Минкина В.Г., Попов В.П. Тепло-и массообмен при химическом осаждении из элементоорганических соединений. - Минск, 1984. - 54 с. (Препринт/Ин-т тепло- и массообмена АН БССР).

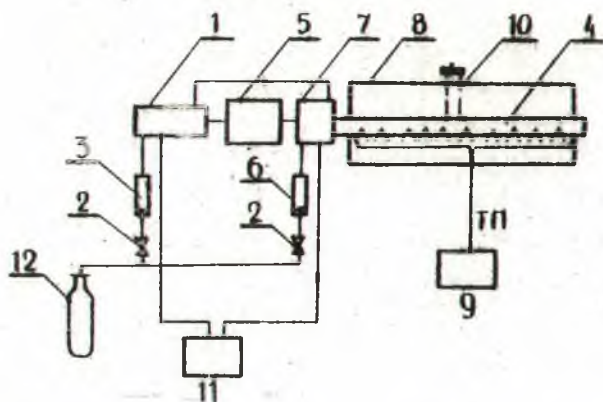


Рис.1. Схема реактора: 1 - испаритель; 2 - вентили; 3, 6 - ротаметры; 4 - реактор; 5 - обогревательная печь; 7 - термостатируемая камера; 8 - печь; 9 - потенциометр; 10 - микрометрический термометр; 11 - термостат; 12 - баллон с аргонном; ТП - хромель-алюмелевые термопары

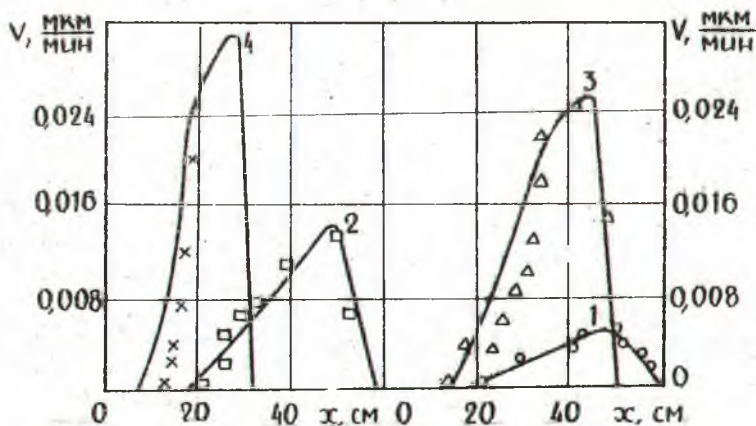


Рис.2. Развитие профиля скорости осаждения SiO_2 по длине канала в зависимости от температуры в реакционной зоне. 1-4 - расчетные кривые; Δ , \circ , \times - экспериментальные точки. $G=3$ л/мин, $T_{\text{исп.}}=378$ К. 1 - $T_{\text{II}}=873$ К, 2 - 923 К, 3 - 973 К, 4 - 1073 К

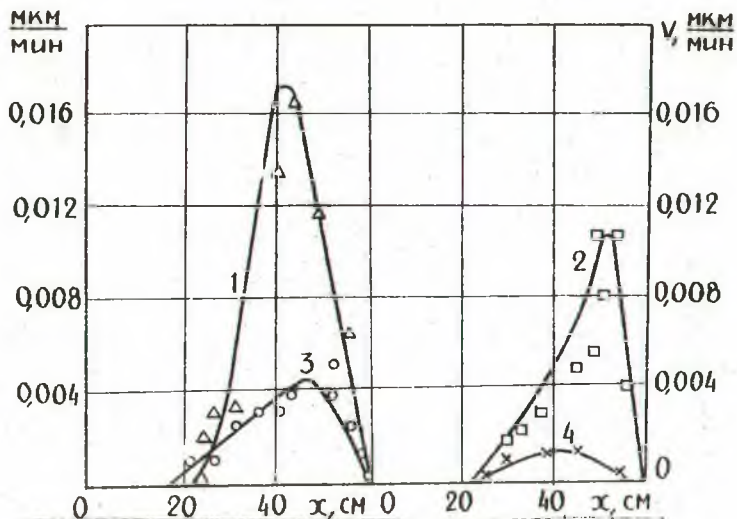


Рис.3. Развитие профиля скорости осаждения SiO_2 по длине канала в зависимости от расхода газа-разбавителя. $T = 873 \text{ K}$. 1 - $G = 1$ л/мин, 2 - 2 л/мин, 3 - 3 л/мин, 4 - 4 л/мин. Остальные обозначения см. на рис.2

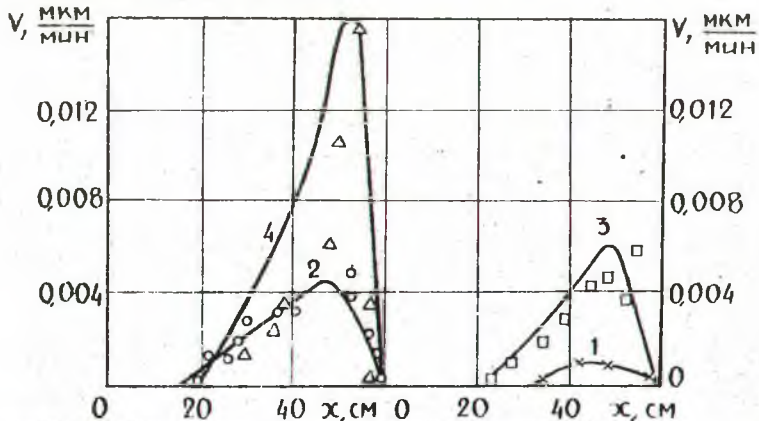


Рис.4. Развитие профиля скорости осаждения SiO_2 по длине канала в зависимости от температуры испарителя. $T = 873 \text{ K}$. 1 - $T_{\text{исп}} = 348 \text{ K}$, 2 - 376 K, 3 - 391 K, 4 - 413 K. Остальные обозначения см. на рис.2

Signature

Валентина Григорьевна Минкина

ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПИРОЛИТИЧЕСКИМ
РАЗЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Подписано в печать 16.10.84. АТ 18896.
Формат 60x84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. I, I7.
Усл. кр.-отт. I, I7. Уч.-изд. л. I. Тираж 100 экз.
Заказ 558 . Бесплатно.

Отпечатано на ротапринтере Белорусского ордена Трудового
Красного Знамени технологического института им. С.М. Кирова
220630. Минск, Свердлова, 13.