

УДК 547.256.2:539.216.2

ХИМИЯ

Г. А. ДОМРАЧЕВ, Б. В. ЖУК, В. К. ХАМЫЛОВ,
Б. С. КАВЕРИН, Б. А. НЕСТЕРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 28 X 1975)

Нами изучалась зависимость состава газовой фазы и морфология получаемых пленок алюминия из триизобутилалюминия (ТИБА) от температуры подложки в интервале 280–350°С.

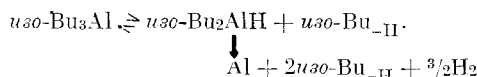
Получение пленок алюминия из ТИБА проводилось в замкнутой системе при начальном давлении ТИБА 10 тор. Нагрев подложки осуществлялся инфракрасной лампой. Стенки реактора термостатировались потоком воздуха. Для получения пленок использовали перегретый ТИБА с темпе-

Таблица 1

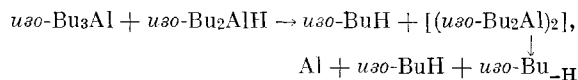
Состав газовой фазы при пиролизе ТИБА в г-мол на 1 г-мол Al

№	T, °C	W, мг/сек × 10 ⁻²	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	изо-C ₄ H ₁₀	$\frac{\text{изо-Bu-H}}{\text{изо-BuH}}$
1	280	4.6	3	—	0.025	—	0.387	6.54
2	300	1.3	11	0.003	0.007	—	1.281	8.33
3	310	1.2	10	0.045	0.297	0.015	4.127	3.76
4	320	1.5	7	0.047	0.312	0.075	7.223	3.49
5	330	2.9	5	0.026	0.242	0.048	9.286	7.63
6	350	2.2	3	0.012	0.055	0.016	1.089	5.92

ратурой кипения 58–60°/1 тор. Термораспад ТИБА при 280°С происходит преимущественно по гидриднему механизму (¹, ²) (см. табл. 1). В газовой фазе определены водород, изобутилен и изобутан

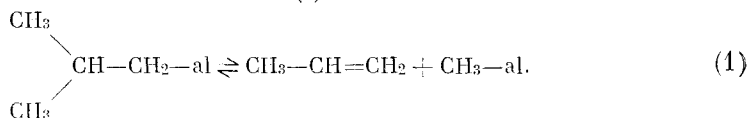


Образование изобутана объясняется как реакцией диспропорционирования ТИБА и диизобутилалюминийгидрида в присутствии металлического алюминия,



так и реакцией гидрирования изобутилена в присутствии алюминия.

При 300°С (табл. 1) наряду с гидридным распадом ТИБА начинает проявляться также распад ТИБА на олефин и триметилалюминий, аналогично распаду триэопентилалюминия (¹)



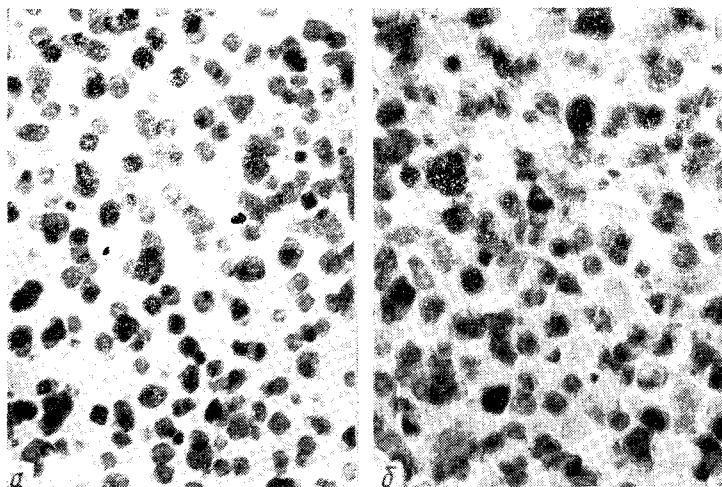
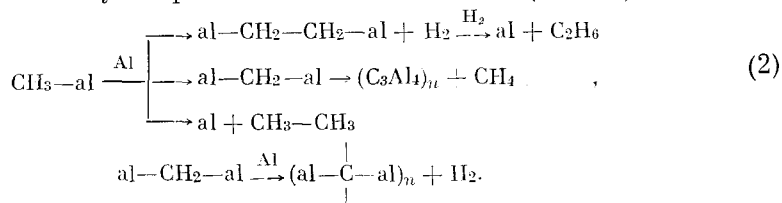


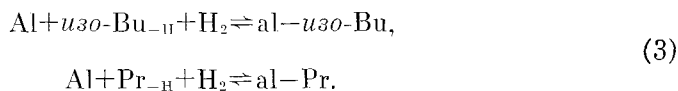
Рис. 1. Начальные стадии образования пленок Al на подслое углерода. 70 000X, прямой метод

Образующийся $\text{CH}_3\text{—Al}$, может затем каталитически распадаться по радикальному механизму с образованием метана и этана (табл. 1).

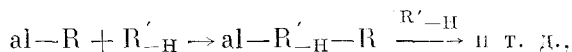


В пленках алюминия было определено масс-спектральным методом до 0,4% углерода. При растворении пленки в концентрированном растворе КОН в выделившемся водороде был определен метан. Реакция (2) ответственна за появление углерода в пленках алюминия.

С увеличением температуры (табл. 1) роль процессов (1) и (2) начинает сильно увеличиваться, но вместе с тем в этих условиях идет синтез ⁽¹⁾ алюминийорганических соединений из алюминия и компонентов газовой фазы — водорода, изобутилена, пропилена:



При более высоких температурах 330–350°С заметно снижается выход изобутилена и пропилена (табл. 1). В этом случае происходит образование высокомолекулярных продуктов по следующей схеме ⁽¹⁾:



где $\text{R}=\text{Me}$, Pr , изо-Bu ; $\text{R}'=\text{Pr}$, изо-Bu .

Выход газообразных продуктов реакции (табл. 1) больше стехиометрического в расчете на алюминий, осажденный на подложку, указывает на то, что наряду с гетерогенным распадом ТИБА, идет и гомогенный распад.

Методом электронной микроскопии исследовалась морфология полученных пленок. Начальные стадии осаждения на подслое аморфного углерода дают монодисперсную систему кристаллических зародышей алюминия. Их дальнейший рост происходит без образования новых центров (рис. 1). Это явление может быть объяснено автокатализом реакции распада ТИБА на алюминии. На медных подложках (рис. 2a) сначала обра-

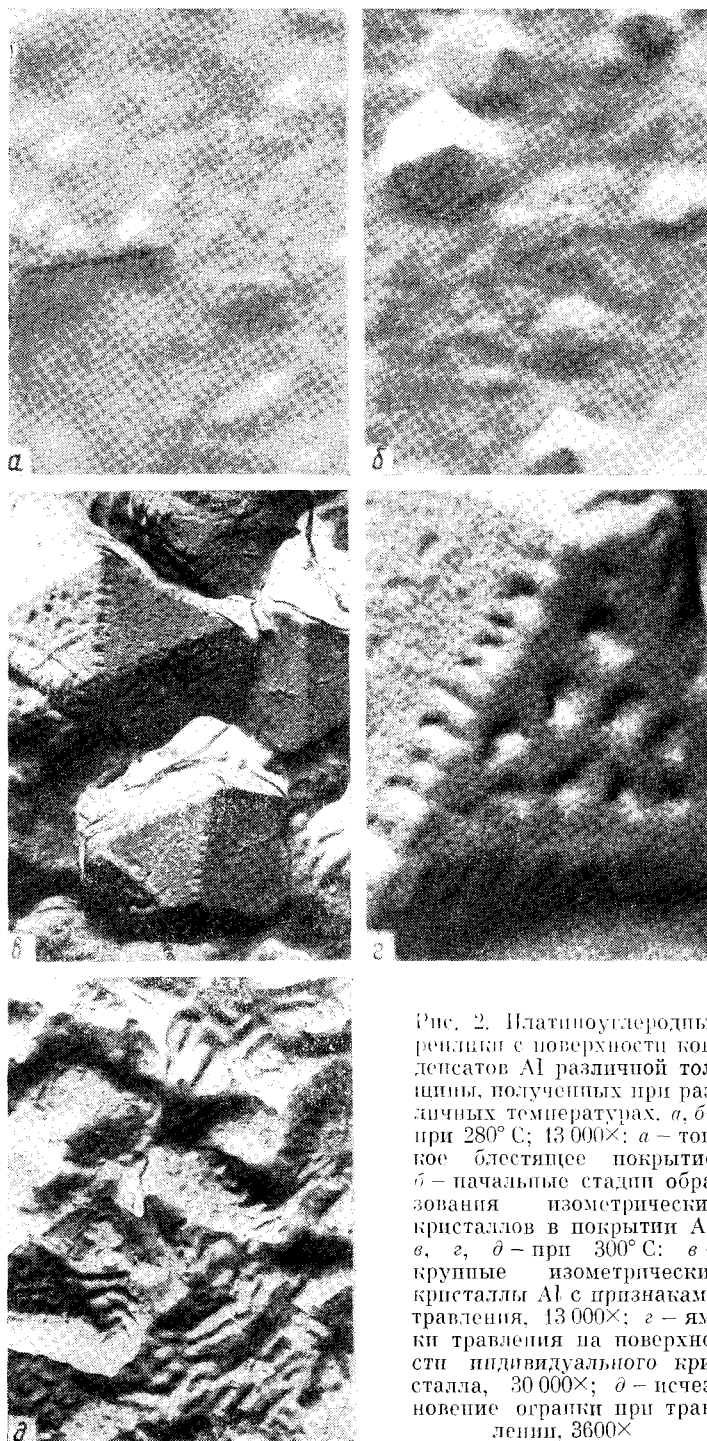


Рис. 2. Платиноуглеродные реплики с поверхности конденсатов Al различной толщины, полученных при различных температурах. *а, б* — при 280° С; 13 000×: *а* — тонкое блестящее покрытие, *б* — начальные стадии образования изометрических кристаллов в покрытии Al; *в, г, д* — при 300° С: *в* — крупные изометрические кристаллы Al с признаками травления, 13 000×; *г* — ямки травления на поверхности индивидуального кристалла, 30 000×; *д* — исчезновение границ при травлении, 3600×

зуется мелкодисперсный поликристаллический осадок алюминия, в котором при увеличении толщины (рис. 2б) разрастаются сравнительно крупные кристаллы изометрической формы с различной степенью развития граней кубоктаэдра.

При температурах около 300°C (рис. 2 в, г) за счет обратимых реакций (3) появляются ямки травления, плотность которых максимальна на ребрах. В дальнейшем травление происходит настолько интенсивно, что

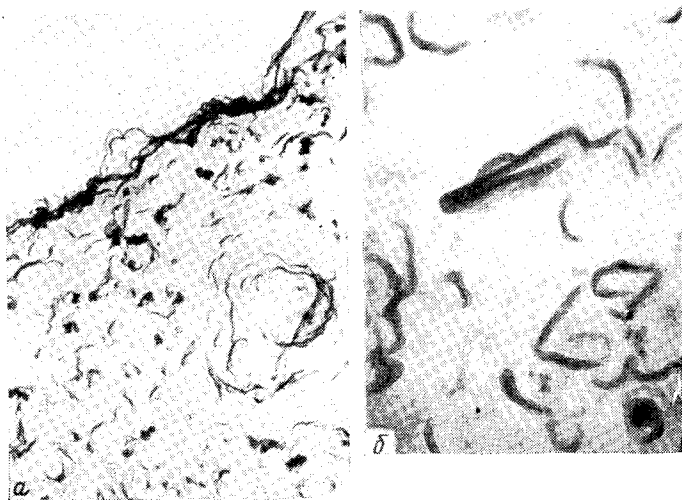


Рис. 3. Платиноуглеродные реплики ($13\,000\times$) с поверхности конденсата Al, полученные при температуре разложения 340°C : а — изогнутая реплика, демонстрирующая высоту рельефа, б — начальная стадия формирования штиевидного кристалла

кристаллы теряют огранку (рис. 2д), а увеличение толщины монолитного слоя почти прекращается.

При температурах выше 340°C ярко выраженная огранка исчезает. Поверхностный рельеф толстых пленок развит весьма сильно. Отдельные выступы существенно превышают среднюю толщину пленки, что хорошо видно на рисунке 3а.

Практически при всех температурах, при которых образуется покрытие, с увеличением его толщины до нескольких микронов на поверхности начинают расти штиевидные кристаллы алюминия (рис. 3б). Этот факт также препятствует получению слоев толщиной более 5 мк в условиях эксперимента.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
16 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Жигач, *Алюминийорганические соединения*, М., ИЛ, 1962, стр. 256.
² Г. А. Разуваев, Б. Г. Грибов и др., *Металлоорганические соединения в электрохимии*, М., «Наука», 1972, стр. 222.