

УДК 547.244

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОЛИЗА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ДИХЛОРДИЭТИЛАТА И ДИХЛОРДИБУТИЛАТА Тi (IV)

Т.В. МОЛОДЕЧКИНА, В.П. ГЛЫБИН

*Полоцкий технический университет  
Блохина, 29, Новополоцк, 211440, Беларусь,*

*Белорусский государственный технологический университет  
Свердлова, 13а, 220050, Минск, Беларусь*

*Поступила в редакцию 25 мая 2003*

Методами термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа изучен процесс термолиза  $TiCl_2(OC_2H_5)_2$  и  $TiCl_2(OC_4H_9)_2$  в широком температурном интервале. Показано, что термолиз этих соединений протекает по механизму реакции поликонденсации с образованием промежуточной аморфной фазы, близкой по своему химическому составу к  $TiO_2$ . При температуре, близкой к  $400^\circ C$ , происходит превращение аморфной фазы в анатазную модификацию  $TiO_2$ . Процесс поликонденсации является многоступенчатым. На основании проведенного исследования даны рекомендации технологического характера для получения пленок  $TiO_2$  различной кристаллической модификации.

*Ключевые слова:* замещенные алкоholes титана, тонкие пленки, диоксид титана.

### Введение

Тонкие диэлектрические слои различных материалов нашли широкое применение в полупроводниковой электронике, в том числе и в микроэлектронике. Благодаря ряду уникальных физико-химических свойств их используют в качестве защитных покрытий, стойких к воздействию высокой температуры, плазмы, корродирующих сред, в качестве материала твердотельных электролитов. Пленки диоксида титана используются для повышения химической стойкости стекол, в качестве отражающего слоя, для защиты микроминиатюрных изделий, входят в состав гидрофобных пленок, используются в многослойных просветляющих пленках [1, 2].

Анализ литературы [1–6] по методам получения тонкопленочных покрытий показывает, что одним из основных направлений в технологии нанесения покрытий является золь-гель метод. Области применения этого метода разнообразны, но изучены они все еще в недостаточной мере. Термическое разложение пленкообразующего состава на поверхности подложки является составной частью технологического процесса золь-гель метода нанесения пленок диоксида титана. Детальное знание всех сторон такого сложного процесса, как термолиз используемых в золь-гель методе прекурсоров, необходимо для получения пленок с воспроизводимыми свойствами.

### Экспериментальная часть

Метод синтеза частично замещенных алкоholes титана основан на способности тетрахлорида титана ( $TiCl_4$ ) подвергаться алкоголизу при контакте со спиртами [5, 6]. Основным

компонентом раствора, получающегося при алкоголизе этанолом тетрахлорида титана, является дихлородиэтилат титана —  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Это соединение было выделено нами в чистом виде в результате проведения следующих последовательных операций: сначала отгонка растворителя в вакууме, а затем длительное выдерживание в вакуум-эксикаторе образующегося остатка до постоянной массы над безводным хлоридом кальция при комнатной температуре. Как следует из результатов химического анализа ( $\text{Ti}$  — 22,36;  $\text{Cl}$  — 45,40;  $\text{OC}_2\text{H}_5$  — 32,20 %) образующегося вещества бледно-желтого цвета, последнее по химическому составу представляет собой  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Титан определялся гравиметрическим методом. Весовой формой являлся  $\text{TiO}_2$  [6]. Определение хлорид-ионов проводилось путем титрования анализируемого раствора азотнокислой ртутью в присутствии индикатора дифенилкарбазона. При определении массовой доли этоксигрупп в соединении был применен метод обратного титрования [7]. Сущность его заключается в прибавлении к анализируемому раствору точно измеренного избытка раствора бихромата калия известной концентрации с последующим добавлением к образующемуся раствору йодида калия и титрованием выделившегося йода тиосульфатом натрия в присутствии крахмала.

Полученное соединение гигроскопично, хорошо растворяется в холодной воде и этиловом спирте.

По аналогичной методике был получен дихлордибутилат титана.

Для получения информации о физических и химических процессах, протекающих при нагревании в исследуемых веществах, нами использовались различные методы термического анализа: динамическая термогравиметрия (ТГ); дифференциальный термический анализ (ДТА) и дериватография (ДТГ) [8]. Запись кривых ТГ, ДТА и ДТГ проводилась на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей (фирма МОМ, Будапешт). Образцы дихлордиэтилата и дихлордибутилата титана имели одинаковую предварительную термическую подготовку (путем выдерживания до постоянной массы в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре над обезвоженным силикагелем). Образцы помещались в контейнеры из оксида алюминия. Нагрев их осуществлялся со скоростью 10 град/мин до температуры 1000°C. Температура в печи измерялась платино-платинородиевой термопарой.

Дополнительные исследования алкоксипроизводных  $\text{Ti}$  (IV) проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью системы термического анализа *DSK30* фирмы *METTLER TOLEDO* (Швейцария). Наиболее характерные дериватограммы исследованных образцов приведены на рис. 1 и 2.

Для получения более полной картины термолитиза пленкообразующих веществ была применена ИК-спектроскопия. ИК-спектры широко применяются для идентификации химических веществ [10]. При этом основополагающим является тот факт, что в спектре вещества при отщеплении определенной функциональной группы или уменьшается, по сравнению с исходной, интенсивность полосы поглощения, относящейся к данной группе, или она в спектре исчезает совсем. В частности, дихлордиэтилат  $\text{Ti}$  (IV) содержит в качестве функциональных групп этильную ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )– и хлоро ( $\text{Cl}$ ) группы. Этильная группа, как следует из структурной формулы соединения, связана с атомом титана через атом кислорода. Очевидно, что в спектре должны присутствовать валентные и деформационные колебания  $\text{Ti}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{O}$  связей. Кроме того, должны быть полосы, характеризующие валентные колебания связи  $\text{C}-\text{H}$  метильных ( $\text{CH}_3$ -) и метиленовых ( $\text{CH}_2$ -) групп. Наконец, должна присутствовать полоса поглощения связи  $\text{Ti}-\text{Cl}$ . Отметим, что при изучении спектров органических и неорганических веществ накоплен большой экспериментальный материал [10]. На его основании установлено следующее правило: каждая атомная группа поглощает ИК-излучение только в узком диапазоне длин волн. Это служит отправной точкой при анализе спектров. ИК-спектры были сняты на приборе *Specord* (Германия).

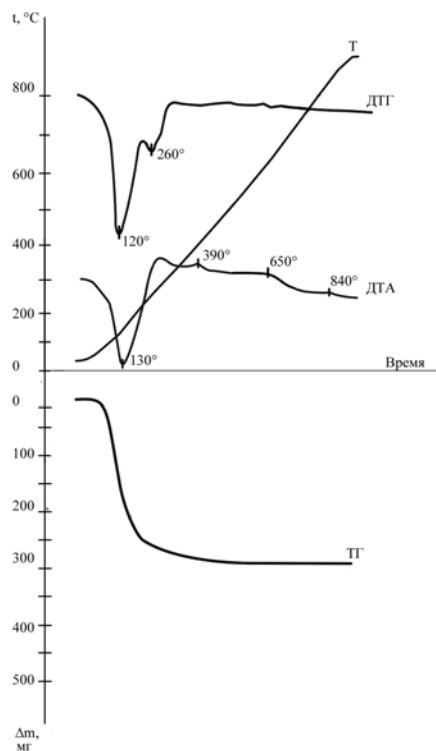


Рис. 1. Кривые термического анализа дихлордиэтилата Ti (IV)

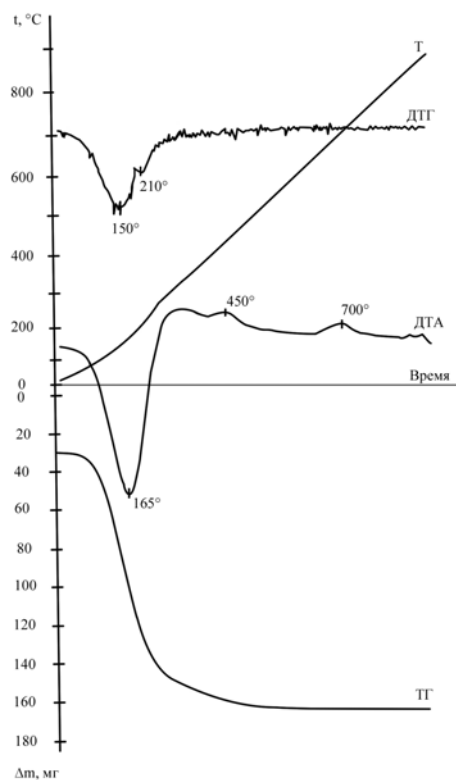


Рис. 2. Кривые термического анализа дихлордибутилата Ti (IV)

На рис. 3 приведены ИК-спектры образца дихлордиэтилата титана с различной термической предисторией. Спектры снимались при температурах, когда на дериватограммах исследуемого вещества фиксируются (рис. 1) характерные превращения, т.е. при температурах 20, 250 и 750°C. В спектре исходного образца (табл. 1) присутствуют основные полосы поглощения.

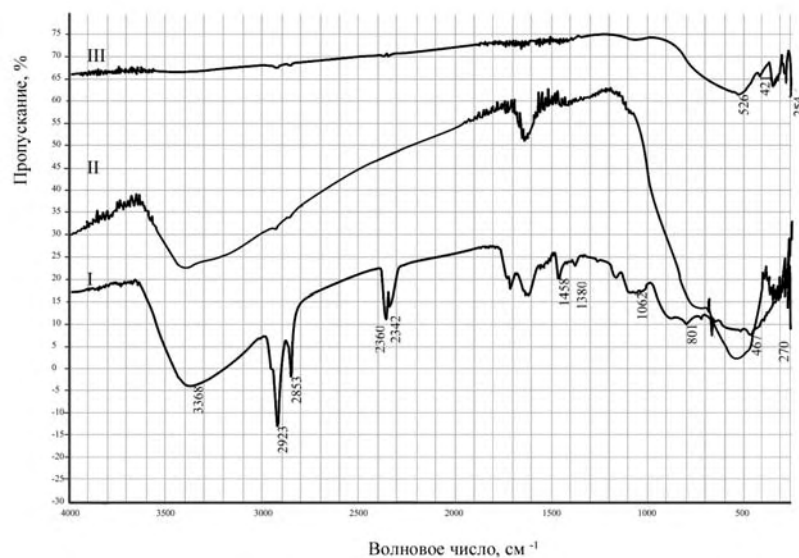


Рис. 3. ИК-спектры дихлордиэтилата Ti (IV): I — исходного; II — выдержанного при 250°C; III — выдержанного при 750°C

Таблица 1. Результаты отнесения частот колебаний в ИК-спектре  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  к определенным связям

Волновое число, $\text{cm}^{-1}$	Связь или функциональная группа
270	Валентные колебания связи Ti–Cl
467	Валентные колебания связи Ti–O
801	Валентные колебания простой связи C–C
1062	Валентные колебания связи C–O
1380	Симметричные деформационные колебания $\text{CH}_3$ -групп
1458	Деформационные колебания $\text{CH}_2$ -групп
2853	Симметричные валентные колебания связи C–H в $\text{CH}_2$ -группе
2923	Асимметричные валентные колебания связи C–H в $\text{CH}_2$ -группе
3368	Колебания OH-групп, участвующих в межмолекулярной водородной связи

Для установления фазового состава пленок, полученных в результате высокотемпературного отжига синтезированных пленкообразующих соединений, были подготовлены образцы на подложках кремния марки КДБ-1. Пленкообразующий состав наносили на подложку методом центрифугирования на установке ПНФ–6Ц (скорость центрифугирования составляла 2500 об/мин, время центрифугирования 30 с).

Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН–3.

### Обсуждение результатов

Как известно, термическая устойчивость вещества определяется энергией активации реакции термораспада, которая может быть определена также и по кривым ДТА. Они позволяют судить о характере термических процессов и температурном интервале, в котором они совершаются.

Так, на кривой ДТА дихлородиэтилата Ti (IV) (рис. 1) виден один глубокий эндоэффект в области температур 80–260°C, образованный двумя перекрывающимися эндоэффектами с максимумами процессов при 130 и 230°C соответственно. Он обусловлен интенсивным удалением органической составляющей соединения. Кривая ДТГ свидетельствует о том, что процесс потери массы образцом происходит в две ступени, причем вторая ступень слабо различима. В области температур 360–430°C (кривая ДТА) наблюдается экзоэффект, который объясняется кристаллизацией первоначально образующихся аморфных продуктов термолиза.

Из рассмотрения дериватограммы дихлордибутилата Ti (IV) (рис. 2) видно, что при термолизе данного вещества также наблюдается аналогичный глубокий эндоэффект в интервале температур 35–310°C и с максимумом скорости процесса разложения при 165°C. Кривая ДТГ подтверждает ступенчатость потери массы образцом. Из рентгенофазового анализа следует, что экзоэффект при температуре 450°C обязан своим происхождением процессу кристаллизации образующегося аморфного оксида Ti (IV).

Из сравнения температур термических эффектов для  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  можно сделать вывод, что дихлордибутилат титана обладает повышенной термической устойчивостью.

Для более детального суждения о процессах, происходящих при нагревании  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  в интервале температур 30–100°C, было проведено исследование образца, полученного выдерживанием  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  при температуре 100°C в течение часа (рис. 4). Сравнивая между собой (рис. 1 и рис. 4) температурные диапазоны наблюдаемых эндоэффектов, можно сделать вывод, что хотя они и близки, тем не менее для образца, прошедшего термическую обработку при 100°C, максимум эндоэффекта смещен в более высокотемпературную область. Также из кривых ДТГ видно, что у термообработанного образца по сравнению с исходным первая стадия практически отсутствует.

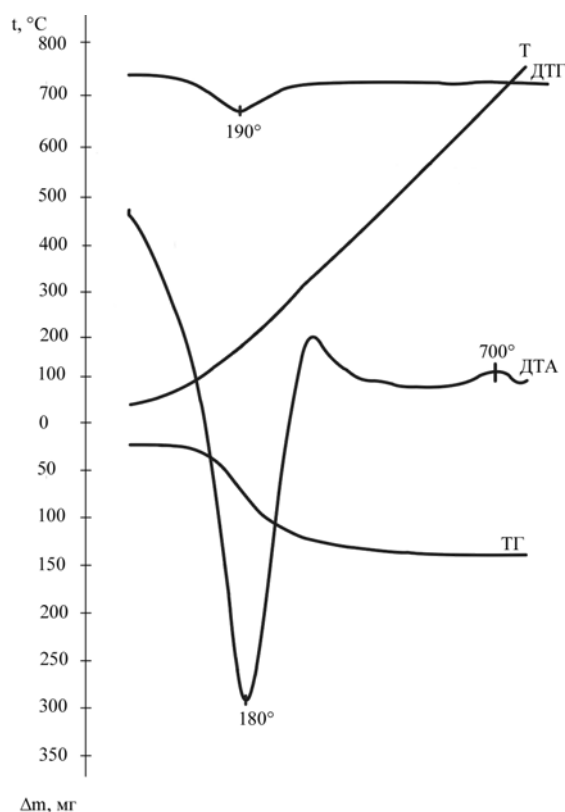


Рис. 4. Кривые термического анализа дихлордиэтилата Ti (IV), выдержанного в течение часа при 100°C

Как уже отмечалось, экзоэффекты при температуре 650 и 700°C (рис. 1 и рис. 4) обязаны своим происхождением, согласно рентгенофазовому анализу, процессу кристаллизации продуктов термолиты и образованию в качестве конечного продукта диоксида титана [9]. При сравнении кривых потери массы видно, что при термообработке до 760°C термообработанный при 100°C образец потерял 55 % массы, а исходный — до 22%. Однако процесс потери массы не ограничен данным температурным интервалом. Величину, соответствующую теоретической потере массы, удастся зафиксировать лишь при нагреве образцов до 1000°C. Можно предположить, что при нагреве дихлордиэтилата титана, как и в случае  $ZrCl_2(OC_2H_5)_2$  [6], вначале происходит поликонденсация, сопровождающаяся образованием мостиков Ti–O–Ti в результате отщепления летучих веществ ( $C_2H_2$ , HCl и др.). Появление таких мостиков увеличивает термическую стабильность промежуточных продуктов термолиты. Также анализ относительной интенсивности, размытости пиков наиболее характерных полос на ИК-спектре (рис. 3) подтверждает сделанное выше предположение о поликонденсационном механизме разложения исследуемого вещества.

Для сравнения термической устойчивости дихлордиэтилата и дихлордибутилата Ti (IV) была определена энергия активации реакции термораспада  $E$ . В литературе [8, 11, 12] описаны различные методы определения энергии активации по термогравиметрическим кривым. Достаточно точный и удобный метод расчета энергии  $E$  приведен в работе [11], однако он требует предварительного определения порядка реакции. Также в [11] описан метод определения энергии  $E$ , по которому термограммы одного и того же вещества записываются при разных скоростях нагрева, и по ним строится специальный график для определения энергии активации. Поскольку имеется трудность в осуществлении записи термограммы при нескольких скоростях нагрева, то в работе [12] был предложен более простой способ определения энергии активации по кривой потери массы без предварительного определения порядка реакции. В данном методе имеется ограничение — степень превращения вещества должна быть не более 0,4–0,5. В этом случае пользуются следующей упрощенной формулой для расчета энергии активации:

$$\ln(\alpha) - 2 \ln(T) = A - \frac{E}{RT},$$

где  $\alpha$  — степень превращения вещества;  $T$  — температура в К;  $A$  — постоянная;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Из уравнения следует, что угол наклона прямой, построенной в координатах  $\ln(\alpha) - \ln(T)$  и  $1/T$ , пропорционален величине энергии активации.

В качестве примера приведем расчет энергии активации процесса термоллиза  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Исходные данные следующие: навеска 500 мг; чувствительность шкалы термогравиметрического анализа (ТГ) — одно деление соответствует 2 мг/деление; чувствительность шкалы ДТА — 1/10; чувствительность шкалы ДТГ — 1/10; скорость повышения температуры  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Данные, представленные в табл. 2, позволяют получить графическую зависимость (рис. 5), согласно которой из наклона прямой получается следующее значение энергии активации процесса термоллиза:

$$E = 3,497 \times 8,31 \times 1000 = 29 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 2. Исходные данные для расчета энергии активации процесса термоллиза  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

$T, \text{K}$	$2 \ln(T)$	$\Delta m, \text{мг}$	$\alpha$	$\ln(\alpha)$	$\ln(\alpha) - 2 \ln(T)$	$1000/T, \text{K}^{-1}$
333	11,62	5	0,020	-3,891	-15,508	3,003
343	11,67	8	0,032	-3,421	-15,097	2,915
353	11,73	10	0,041	-3,199	-14,931	2,832
363	11,78	17	0,069	-2,668	-14,456	2,754
373	11,84	28	0,114	-2,169	-14,012	2,680
383	11,89	34	0,138	-1,975	-13,871	2,610
393	11,94	43	0,176	-1,740	-13,687	2,544
403	11,99	51	0,208	-1,569	-13,567	2,481
413	12,04	62	0,253	-1,374	-13,421	2,421
423	12,09	85	0,347	-1,059	-13,153	2,364
433	12,14	99	0,404	-0,906	-13,047	2,309
443	12,18	127	0,518	-0,657	-12,844	2,257

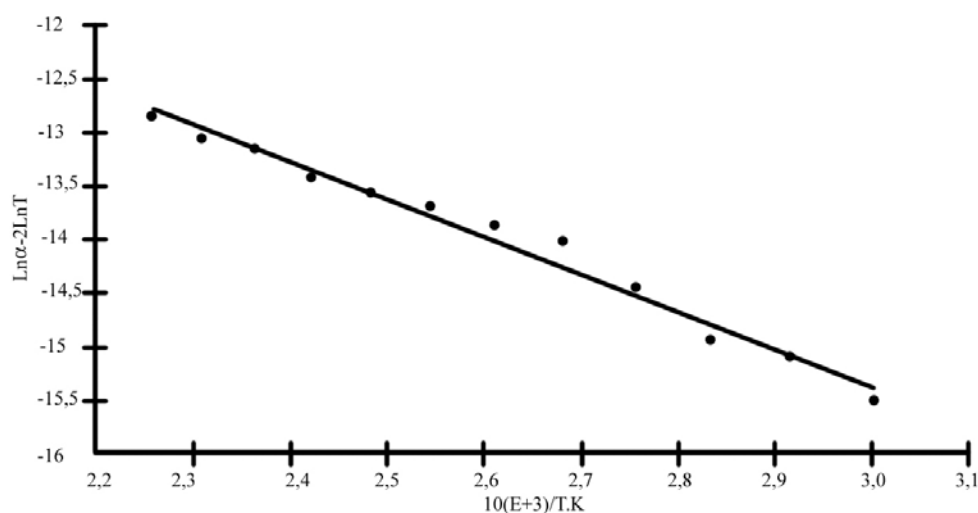


Рис. 5. Зависимость  $\ln \alpha - 2 \ln T$  от обратной температуры

Определенные данным методом средние из нескольких опытов величины энергии активации процесса термолитза соединений  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  оказались равными 30 и 40 кДж/моль соответственно. Величина энергии активации процесса термолитза  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  была подтверждена также методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Рассчитанная с помощью программной опции STAR "Обработка результатов ДСК экспериментов" энергия активации процесса термолитза в температурном диапазоне 20–180°C равна 29,6 кДж/моль. Кривая ДСК приведена на рис. 6. Полученные результаты подтверждают сделанный выше вывод о большей термической устойчивости алкоксибутилата Ti (IV).

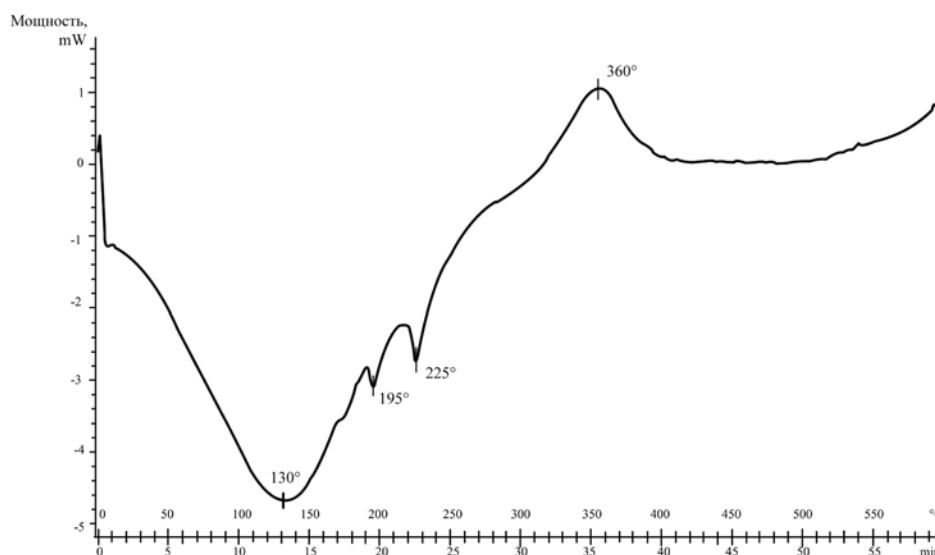


Рис. 6. Кривая ДСК дихлородиэтилата Ti (IV)

### Заклучение

Процесс термолитза соединений  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  является сложным и многоступенчатым. Удаление основной части органической составляющей происходит в температурном интервале 20–390°C по типу процесса поликонденсации через образование мостиков Ti–O–Ti. Кристаллизация образующейся промежуточной аморфной фазы происходит в области температур 390–450°C с образованием анатазной модификации  $\text{TiO}_2$ .

Образующиеся пленки  $\text{TiO}_2$  характеризуются хорошей адгезией к подложкам из Si, ситалла и других материалов, используемых в микроэлектронике.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие технологические рекомендации:

- предпочтительно использовать дихлородиэтилат Ti (IV) в связи с его меньшей величиной энергии активации процесса термолитза;
- для получения тонких прозрачных пленок с хорошей адгезией их необходимо наносить из 0,1–0,3 М растворов;
- для получения пленок оксида титана анатазной модификации необходимо проводить высокотемпературный отжиг при температуре не выше 650°C, при более высокой температуре получают пленки рутильной модификации  $\text{TiO}_2$ ;
- промежуточную сушку наносимых слоев следует проводить в интервале температур 165–200°C.

# THE RESEARCH OF THERMOLYSIS OF TI (IV) FILMFORMING DICHLORINEDIETHYLATE AND DICHLORINEDIBUTYLATE

T.V. MOLODECHKINA, V.P. GLIBIN.

## Abstract

With the help of thermoanalysis method: Infra-red spectroscopy and X-ray phase analysis we researched the process of  $TiCl_2(OC_2H_5)_2$  and  $TiCl_2(OC_4H_9)_2$  thermolysis in the wide temperature interval. It was shown, that the thermolysis of these compounds proceeds according to polycondensation reaction, while forming intermediate amorphous phase, which is close to  $TiO_2$  in its chemical composition. The amorphous phase is crystallized at the temperature about  $400^\circ C$ . The process of polycondensation is the multistep one. On the basis of carried out research we give some technological recommendations for forming  $TiO_2$  films with different crystal modifications.

## Литература

1. *Борисенко А.И., Новиков В.В., Приходько Н.Е. и др.* Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике. Л., 1972.
2. Тонкие поликристаллические и аморфные пленки: Физика и применения. Пер. с англ. / Под. ред. Л.Казмерски. М., 1983.
3. *Пауэлл К., Дж. Оксли, Дж. Влочер-мл.* Осаждение из газовой фазы. М., 1970.
4. *Юнг Л.* Анодные окисные пленки. Л., 1967.
5. *Суйковская Н.В.* Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л., 1972.
6. Технология формирования покрытий на основе окислов циркония и титана / Под ред. Л.М. Лынькова. Мн., 2001.
7. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М., 1989.
8. *Уэнландт У.* Термические методы анализа. М., 1978.
9. *Молодечкина Т.В., Белятко Д.П., Борботько Т.В., Власова Г.И.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2001. № 1 (11)/3.
10. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
11. *Horowitz H.H., Metzger G.* // *Analyt.Chem.* 1964. Vol. 35. P. 1464.
12. *Пилюян Г.О.,Новикова О.С.* // *Журн. неорган. химии.* 1967. Т. 12, вып. 3. С. 602–604.