



**HAL**  
open science

## Production of vapors of solid compounds by sublimation in a fluidized bed

Christos Sarantopoulos, David Toro, François Senocq, Constantin Vahlas,  
Brigitte Caussat, Tyler Moersch, Wayne L. Gladfelter

► **To cite this version:**

Christos Sarantopoulos, David Toro, François Senocq, Constantin Vahlas, Brigitte Caussat, et al..  
Production of vapors of solid compounds by sublimation in a fluidized bed. Comptes Rendus du 5ème  
Congrès Panhellénique de Génie Chimique, May 2005, Thessalonique, Greece. pp.0. hal-04104729

**HAL Id: hal-04104729**

**<https://hal.science/hal-04104729>**

Submitted on 24 May 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΤΜΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ  
ΑΠΟ ΕΞΑΧΝΩΣΗ ΣΕ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ**

**Χρήστος Σαραντόπουλος, David Toro, François Senocq, Κώστας Βάγλας**  
*Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, CIRIMAT-CNRS*  
*ENSIACET, 118 route de Narbonne, F-31077 Toulouse cedex, France*

**Brigitte Caussat**  
*Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, LGC-CNRS*  
*5 rue Paulin Talabot 31106 Toulouse cedex, France*

**Tyler Moersch, Wayne L. Gladfelter**  
*Dept. of Chemistry, University of Minnesota, 207 Pleasant St., SE Minneapolis, MN 55455, USA*

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Παρουσιάζεται ένα πρωτότυπο σύστημα ρευστοποιημένης κλίνης για την εξάχνωση στερεών ενώσεων. Το σύστημα προορίζεται για την τροφοδοσία με ατμούς ανοργάνων και οργανομεταλλικών προδρόμων, διεργασιών εναπόθεσης γενικά και συγκεκριμένα αντιδραστήρων χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD). Η εργασία εστιάζεται στον σχεδιασμό του αντιδραστήρα λαμβάνοντας υπόψην περιορισμούς από την ρευστοποίηση, την εξάχνωση και την εναπόθεση. Γίνεται εφαρμογή στην εξάχνωση ακετυλ-ακετόνης, που χρησιμοποιείται για την CVD αλούμινας. Η αποτελεσματικότητα της ρευστοποιημένης κλίνης συγκρίνεται με αυτήν κλασικών συστημάτων τροφοδοσίας, σταθερής κλίνης. Συζητείται η απόδοση του συστήματος, αναφέρονται τα προβλήματα της εφεύρεσης και προτείνονται μετατροπές για να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις της διεργασίας.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Οι διεργασίες CVD, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που χρησιμοποιούν μοριακούς προδρόμους, εφαρμόζονται ευρέως για την παραγωγή μεταλλικών, ημιαγώγιμων και διηλεκτρικών υμενίων αλλά και σκληρών ή ανθεκτικών σε οξείδωση και διάβρωση επιστρωμάτων. Σε σχεδόν όλες τις διεργασίες, ο πρόδρομος είναι είτε αέριος (π.χ.  $\text{SiH}_4$ ) ή υγρός (π.χ.  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) σε συνθήκες περιβάλλοντος. Πρόσφατες προσπάθειες για βελτίωση και εξάπλωση της χρήσης διεργασιών CVD σχεδιάζοντας νέους προδρόμους, αντιμετωπίζουν ένα κοινό πρόβλημα. Καθώς το μέγεθος και η πολυπλοκότητα του προδρόμου αυξάνεται, η κατάσταση του γίνεται στερεή σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι στερεοί πρόδρομοι χαρακτηρίζονται από παροχή χαμηλών συγκεντρώσεων αέριας φάσης που μεταβάλλεται επίσης με το χρόνο· χαρακτηριστικά που δημιουργούν προβλήματα στις διεργασίες CVD. Επιπρόσθετα, ήδη υπάρχοντα εργαστηριακά συστήματα τροφοδότησης στερεών προδρόμων δεν επιτυγχάνουν πλήρη κορεσμό του αερίου που ρέει επάνω ή διαπερνά την ελεγχόμενης θερμοκρασίας σταθερή κλίνη σωματιδίων προδρόμου [1]. Συνεπώς, στερεοί πρόδρομοι με σχετικά χαμηλή πίεση κορεσμένων ατμών όπως πολυάριθμες ανόργανες χημικές ενώσεις,

εμφανίζουν χαμηλές παροχές σε κλασικά συστήματα τροφοδότησης.

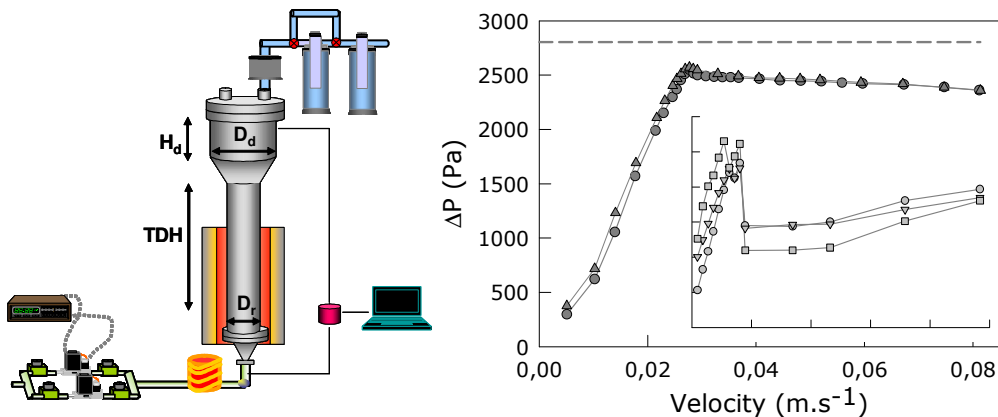
Στην εργασία αυτήν συζητούνται τα πρώτα αποτελέσματα από το σχεδιασμό, την κατασκευή και τον έλεγχο ενός αξιόπιστου συστήματος τροφοδοσίας στερεών προδρόμων για αντιδραστήρες CVD βασισμένο στην τεχνολογία ρευστοποιημένης κλίνης (PK). Η PK χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των φαινομένων μεταφοράς σε συστήματα αερίου-στερεού. Στο σύστημα αυτό, η PK περιέχει είτε καθαρό είτε αναμιγμένο με αδρανή σκόνη, πρόδρομο. Η κλίνη θερμαίνεται στη θερμοκρασία εξάχνωσης και το αέριο ρευστοποιώντας την, εμπλουτίζεται με ατμούς προδρόμου. Αυτή η αέρια φάση εισάγεται στον αντιδραστήρα CVD, ο οποίος έχει τοποθετηθεί στην έξοδο του εξαχνωτή PK. Ως σύστημα-μοντέλο χρησιμοποιείται η εξάχνωση προδρόμου τρι-ακετυλακετονής του αλουμινίου  $[Al(acac)_3]$ . Αποτελεί ένα κοινό στερεό πρόδρομο για την CVD της αλούμινας, με χαμηλή πίεση κορεσμένων ατμών [2].

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

$[Al(acac)_3]$  (Acros Organics) χρησιμοποιήθηκε «ώς έχει». Η κοκκομετρία του κατανέμεται από 2,3  $\mu m$  έως 35,6  $\mu m$  με μέσο όρο 11,6  $\mu m$ . Σκόνη αλουμίνης (Baikowski) με κοκκομετρική κατανομή από 128  $\mu m$  έως 353  $\mu m$  και μέσο όρο 206  $\mu m$  χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ρευστοποίησης. Αζώτο  $N_2$  καθαρότητας 99,999 (Air Products) χρησιμοποιήθηκε ως αέριο ρευστοποίησης. Στο σχήμα 1 (αριστερά) παρουσιάζεται ο αντιδραστήρας PK κατασκευής ανοξειδωτού χάλυβα. Αποτελείται από κατακόρυφο σωλήνα με πλέγμα στο κάτω μέρος για να συγκρατεί την κλίνη. Ο αντιδραστήρας συνδέεται στο κάτω μέρος με γραμμή τροφοδοσίας αζώτου  $N_2$  6 mm και από το πάνω μέρος με δοχείο εκτόνωσης. Η τροφοδοσία  $N_2$  ρυθμίζεται με ηλεκτρονικά ελεγχόμενους ρυθμιστές παροχής. Στην έξοδο του δοχείου εκτόνωσης το κορεσμένο αέριο διαπερνά ανοξειδωτο φίλτρο με μέγεθος πόρων 20  $\mu m$  και έπειτα μια παγίδα δύο δρόμων. Η χρήση της τελευταίας αποτρέπει την διαφυγή  $[Al(acac)_3]$  στην ατμόσφαιρα και επίσης επιτρέπει την παγίδευση προδρόμου για γνωστό χρονικό διάστημα. Η όλη εγκατάσταση θερμαίνεται με θερμαντικό μανδύα, από την έξοδο των ρυθμιστών παροχής αερίου έως την είσοδο των παγίδων, εκτός από την PK η οποία θερμαίνεται με φούρνο αντίστασης.

Η διάμετρος της ζώνης ρευστοποίησης  $D_r$  καθορίστηκε εμπειρικά ίση με 53 mm. Αυτή η διάμετρος ελαχιστοποιεί τη επίδραση των τοιχωμάτων στην ποιότητα της ρευστοποίησης και δεν απαιτεί σημαντικές ποσότητες σκόνης προδρόμου και αερίου ρευστοποίησης. Το ύψος του αντιδραστήρα καθορίστηκε από το ύψος αποδέσμευσης σωματιδίων (TDH) του  $[Al(acac)_3]$ . Το TDH υπολογίστηκε σε 910 mm λαμβάνοντας υπόψιν μια ταχύτητα αερίου  $U$  ίση με τέσσερις φορές την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης  $U_{mf}$ . Η διάμετρος  $D_d$  της ζώνης αποδέσμευσης των σωματιδίων στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα υπολογίστηκε σε 250 mm για τιμές αριθμού Reynolds μικρότερους από 0,4 και για τελική ταχύτητα σωματιδίων  $[Al(acac)_3]$  ίση με 0,0038 m/s. Το ύψος  $H_d$  αυτής της ζώνης επιλέχθηκε ίσο με το  $D_d$ . Η πτώση πίεσης  $\Delta P$  της κλίνης ελεγχόταν μέσω λογισμικού-μετρητή διαφορικής πίεσης, συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται η μεταβολή της  $\Delta P$  vs.  $U$  για μίγμα 1,68 κ.β%  $[Al(acac)_3]$  σε αλουμίνα, με λόγο  $H/D_r = 3$  όπου  $H$  είναι το ύψος της κλίνης σε ακινησία. Η θερμοκρασία ρευστοποίησης είναι 393K. Από το διάγραμμα συμπεραίνεται μια ικανοποιητική ρευστοποίηση του μίγματος καθώς και η τιμή της  $U_{mf}$  στις συνθήκες αυτές, ίση με 0,0265 m/s. Στο μικρό διάγραμμα παρουσιάζονται τρεις δοκιμές  $\Delta P$  vs.  $U$  ρευστοποίησης καθαρού  $[Al(acac)_3]$ . Παρατηρείται πως η ποιότητα και η επαναληψιμότητα της ρευστοποίησης είναι χαμηλή. Για το λόγο αυτό, όπως και για την πολλαπλή χρησιμότητα της διάταξης, προστέθηκε συστηματικά σκόνη αλουμίνης για βελτίωση της ρευστοποίησης στις ίδιες συνθήκες.



**Σχήμα 1:** Αριστερά: Σχήμα της πειραματικής διάταξης. Δεξιά: Καμπύλη ρευστοποίησης μίγματος με αυξανόμενη (κύκλοι) και μειούμενη (τρίγωνα) ταχύτητα αερίου (μεγάλο διάγραμμα) και τρεις διαφορετικές μετρήσεις καθαρού  $[Al(acac)_3]$  (μικρό διαγραμμα)

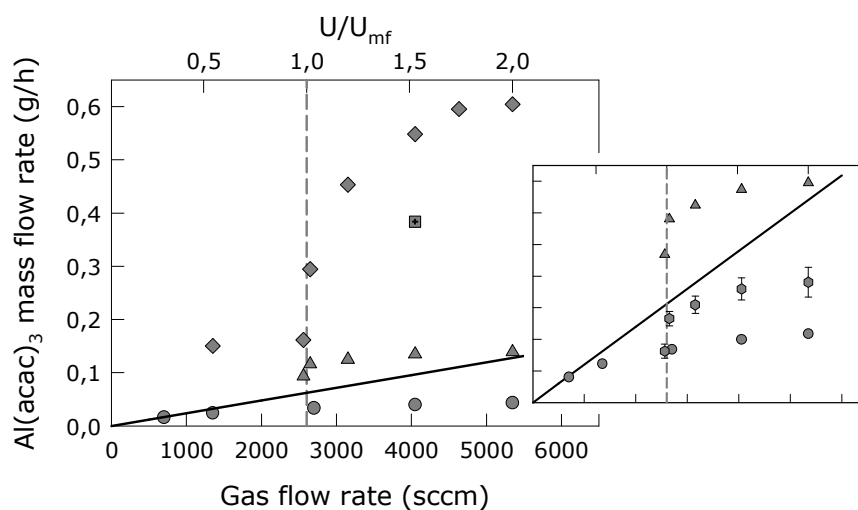
### ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ

Το σχήμα 2 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού μεταφοράς  $[Al(acac)_3]$  σε συνάρτηση με την παροχή  $N_2$  και των αντίστοιχων τιμών του λόγου  $U/U_{mf}$ . Οι συνθήκες λειτουργίας για τις μετρήσεις αυτές, αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Η ευθεία γραμμή αντιστοιχεί στο ανώτερο θεωρητικό όριο ρυθμού ροής ατμών προδρόμου, που υπολογίζεται από τη σχέση [3]:

$$Q_{Al(acac)_3} = Q_{N_2} * \frac{P^{sv}(T_{Al(acac)_3})}{P_{FB} - P^{sv}(T_{Al(acac)_3})} \quad (1)$$

όπου το  $Q$  σημαίνει ρυθμός μεταφοράς,  $P_{FB}$  είναι η πίεση στη PK,  $P^{sv}$  είναι η πίεση κορεσμένων ατμών του  $[Al(acac)_3]$  σε  $T_{Al(acac)_3}$  η οποία είναι η θερμοκρασία της PK. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της  $P^{sv}$  δίνεται από τη σχέση  $\log P(kPa) = 3.44 - 2359/T(K)$  [4].

Οι κύκλοι στο σχήμα αυτό αντιστοιχούν σε μετρήσεις ρυθμών μεταφοράς με χρήση κλασσικού εξαχνωτή (σταθερή κλίνη) ως σύστημα αναφοράς. Οι ρόμβοι αντιστοιχούν σε ρυθμούς μεταφοράς μέσω PK. Οι τιμές αυτές είναι υψηλότερες από το θεωρητικό όριο, γεγονός που αποδίδεται στην μεταφορά λεπτών σωματιδίων διαμέτρου μικρότερης από 20  $\mu m$  διαμέσου του φίλτρου και επιπρόσθετα στην εξάχνωση του  $[Al(acac)_3]$  σε ζώνες του αντιδραστήρα πάνω από την PK που διατηρούνται σε 433K για αποφυγή πρόωμης συμύκνωσης ατμών προδρόμου. Το τετράγωνο σημείο για  $U/U_{mf} = 1,5$  αντιστοιχεί σε ρυθμό μεταφοράς  $[Al(acac)_3]$  με βελτιωμένη θερμική κατανομή αντιδραστήρα, μειώνοντας τη θερμοκρασία στο ύψος του φίλτρου σε 405K. Η υπέρβαση της θεωρητικής απόδοσης της διεργασίας αποδίδεται κυρίως στη μεταφορά σωματιδίων διαμέσου του φίλτρου στην παγίδα. Για να εξακριβωθεί η υπόθεση, σκόνη  $[Al(acac)_3]$  διαλύθηκε σε ακετόνη και ανακρυσταλλώθηκε με αργή εξάτμιση του διαλύτη. Η μέση διάμετρος σωματιδίων αυξήθηκε έτσι σε 80  $\mu m$ . Τα αποτελέσματα από τη χρήση της κοκκομετρικά τροποποιημένης σκόνης και του βελτιωμένου θερμικού προφίλ παρουσιάζονται στο Σχήμα 2 με τρίγωνα. Τα αποτελέσματα είναι πιο κοντά στην πραγματική μεταφορά ατμών προδρόμου, αλλά πάντοτε πάνω από το θεωρητικό όριο μεταφοράς ατμών  $[Al(acac)_3]$ . Τελικά τα εξάγωνα στο περιεχόμενο μικρό διάγραμμα αντιστοιχούν στην μεταφορά ατμών και μόνο, αφαιρώντας από τα τελευταία αποτελέσματα το ποσοστό της σκόνης του προδρόμου με διάμετρο μικρότερη από τη διάμετρο πόρων του φίλτρου (20  $\mu m$ ).



**Σχήμα 2:** Διάγραμμα μεταφοράς ατμών [Al(acac)<sub>3</sub>] σε συνάρτηση με την παροχή του αερίου ρευστοποίησης και του αντίστοιχου λόγου U/U<sub>mf</sub>. Πλήρης γραμμή: θεωρητική παροχή ατμών προδρόμου. Διακεκομμένη γραμμή: όριο ρευστοποίησης. Κύκλοι: πειραματικά σημεία κλασσικού εξαχνωτή. Ρόμβοι: πειραματικά σημεία ρευστοποιημένης κλίνης (εξάχνωση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 393K & σωματίδια. Τετράγωνο: πειραματικό σημείο ρευστοποιημένης κλίνης (αλλαγή θερμοκρασιακού προφίλ). Τριγωνα: πειραματικά σημεία ρευστοποιημένης κλίνης (ατμοί & σωματίδια).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή παρουσιάστηκε η επινόηση, ο σχεδιασμός και η αποτελεσματικότητα ενός πρωτότυπου συστήματος ρευστοποιημένης κλίνης για την εξάχνωση στερεών ενώσεων. Η χρήση αλούμινας βελτίωσε σημαντικά την ποιότητα ρευστοποίησης και αποτελεί μια γενική λύση για μοριακούς και ανόργανους προδρόμους. Οι μετρήσεις του ρυθμού μεταφοράς [Al(acac)<sub>3</sub>] για διάφορους λόγους U/U<sub>mf</sub> που αρχικά υπερβαίνουν την θεωρητική απόδοση του συστήματος, βελτιώθηκαν με αλλαγή της κοκκομετρίας του [Al(acac)<sub>3</sub>] και καλλίτερο έλεγχο της θερμοκρασιακής κατανομής. Η κοκκομετρική ανάλυση σκόνης [Al(acac)<sub>3</sub>] υπέδειξε το ποσοστό προδρόμου ικανού να διαπεράσει το φίλτρο χωρίς να εξαχνωθεί. Το ποσό αυτό αφαιρέθηκε από τη συνολική μάζα που παγιδεύτηκε στην έξοδο και σε αντιπαράβολή με ένα κλασσικό σύστημα τροφοδοσίας, παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό μεταφοράς ατμών για ίδιους λόγους U/U<sub>mf</sub>.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα αυτή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια μίας συνεργασίας CNRS-NSF #14562 μεταξύ του CIRIMAT και του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Μινεσότα.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] O'Brien, P., Pickett, N. L., Otway, D. J., Chem. Vapor Deposition, **8**:237 (2002).
- [2] Nitodas, S. F., Sotirchos, S. V., Chem. Vap. Dep., **9**:99 (2003).
- [3] Hersee, S. D., Ballingall, J. M., J. Vac. Sci. Techn., **A8**:800 (1989).
- [4] Theghil, R., Ferro, D., Bencivenni, L., Pelino, M., Therm. Acta., **44**:213 (1981).