

УДК 66.095.26:678.84

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Б. В. Ткачук, В. В. Бушин, В. М. Колотыркин,
Н. П. Сметанкина

Полимеризация органических соединений на твердых поверхностях под действием тлеющего разряда исследована в работах [1—4]. Однако ввиду сложности и многообразия химических реакций, происходящих в тлеющем разряде и приводящих к отложению на поверхностях полимерных пленок, механизм полимеризации и структура образующихся пленок до настоящего времени изучены весьма слабо. Структура пленок, полученных в тлеющем разряде из бензола и метана, была изучена [4] методом ИК-спектроскопии. Было показано, что структура этих пленок имеет много общего со структурой обычных полимеров, предварительно облученных быстрыми электронами.

Эта работа посвящена исследованию образования полимерных пленок в атмосфере паров гексаметилдисилоксана (ГМДС), а также метилметоксисиланов общей формулы $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) на поверхности алюминия под действием тлеющего разряда. В работе исследована зависимость скорости роста пленки от давления паров ГМДС в системе, плотности тока разряда и времени полимеризации; сняты ИК-спектры пленок и обнаружено влияние добавки аргона на их структуру, а также изучено влияние количества метоксигрупп у атома кремния в исходном кремнийорганическом соединении на свойства и структуру образующихся полимерных пленок.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Метил(метокси)силаны синтезировали по методике [5] из метилхлорсиланов и абсолютированного метилового спирта. В качестве акцептора хлористого водорода использовали анилин.

Тетраметоксисилан (ТМОС): т. кип. 120,5—121,5°, n_D^{20} 1,3680, d 1,0523.

Метилтриметоксисилан (МТМОС): т. кип. 102,5—103,5°, n_D^{20} 1,3715, d 0,9471.

Диметилдиметоксисилан (ДМДМОС): т. кип. 81—82°, n_D^{20} 1,3715, d 0,8719.

Триметилметоксисилан (ТММОС): т. кип. 57—58°, n_D^{20} 1,3683, d 0,7681.

Гексаметилдисилоксан (ГМДС): т. кип. 100—101°, n_D^{20} 1,3722, d 0,7638.

На рис. 1 изображена схема установки для получения тонких полимерных пленок. Установка была оборудована форвакуумным и диффузионным насосами, которые обеспечивали давление в системе: $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. В качестве источника питания разряда применяли источник стабилизированного напряжения (ИСН-1).

Методика получения полимерных пленок была следующей. В реакционной камере устанавливали параллельно два электрода на расстоянии 25 мм, одним служила алюминиевая пластинка, другим — тонкий слой алюминия толщиной $\sim 0,1$ мк, нанесенного вакуумным распылением на стекло. После откачивания установки до $5 \cdot 10^{-5}$ мм в систему подавали аргон и в течение нескольких минут производили очистку электродов от поверхностных загрязнений под действием тлеющего разряда.

После откачивания аргона в систему подавали пары кремнийорганических соединений и снова зажигали разряд. Как только пары кремнийорганических соединений поступали в область тлеющего разряда, на поверхности электродов образовывалась полимерная пленка. Опыты проводили в протоке при следующих условиях: давление паров кремнийорганических соединений в системе 0,2–0,7 мм рт. ст.; плотность тока на подложке 0,2–0,9 ма/см²; напряжение, подаваемое на электроды, 350–550 в.

Давление в камере во время образования полимерной пленки подбирали таким образом, чтобы между электродами был виден устойчивый однородный разряд.

При определении зависимости скорости роста пленки от давления и состава газовой смеси в системе, а также от плотности тока разряда напряжение на электродах изменялось в пределах 350–550 в. Такое изменение напряжения могло оказывать заметное влияние на скорость роста пленки, как наблюдалось в работе [4]. Однако в данной работе это не учитывалось.

Давление паров кремнийорганических соединений измеряли термопарным вакуумметром, предварительно прокалиброванным по ртутному манометру. Толщину полимерных пленок определяли методом многолучевой интерферометрии [6].

ИК-спектры исходных кремнийорганических соединений и полимерных пленок, получаемых на их основе, снимали на приборе UR-10 в области призм NaCl и LiF. Спектры метилметоксицианов снимали в кюветах постоянной толщины. Толщину слоев подбирали для получения оптимальных условий записи спектров; обычно толщина образцов составляла 2–2,5 мк. Спектры полимерных пленок снимали по методу отражения от подложки [7] на специально сконструированной приставке. По величине пропускания образцов определяли оптическую плотность $D = (I_0 / I)$, которую наносили на графики как функцию частоты: $D = f(v)$. Фотографирование поверхности полимерной пленки производили при помощи электронного микроскопа ЛЕМ-7. Дизлектрические свойства пленок определяли по методике, описанной в работе [8], за исключением того, что диэлектрическую проницаемость и тангенс угла дизлектрических потерь измеряли с помощью универсального измерительного моста ЕМ12-2.

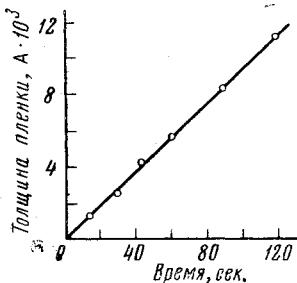


Рис. 2. Зависимость толщины полимерной пленки от времени полимеризации

Условия опыта: состав реакционной смеси ГМДС – 12,5%, Аг – 87,5%; плотность тока на подложке – 0,47 ма/см²; давление в реакционной камере во время полимеризации – 0,6 мм рт. ст.; напряжение на электродах – 320–350 в

Было показано, что полимерная пленка, образующаяся на поверхности под действием тлеющего разряда в парах чистого толуола, обладала слабой адгезией и частично растворялась в органических растворителях. Было найдено, что свойства пленок значительно улучшаются, если во врем-

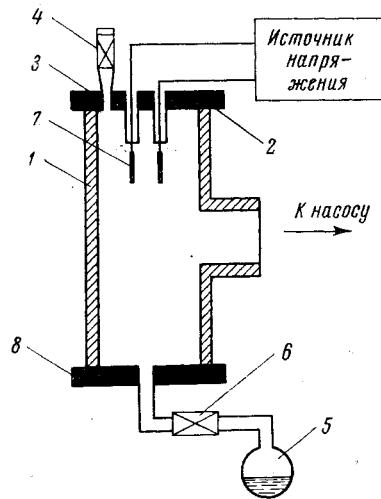


Рис. 1. Схема установки для получения тонких полимерных пленок в разряде:

1 — стеклянный колпак; 2,8 — стальные фланцы; 3 — токонесущие вводы на фторопластовой изоляции; 4 — лампа ЛТ-2; 5 — сосуд с веществом; 6 — дозирующий вентиль для напуска паров вещества в реакционную камеру; 7 — электроды

Результаты и их обсуждение

Гексаметилдисилоксан. Опыты показывают, что толщина полимерной пленки, получаемой из ГМДС, увеличивается линейно со временем (рис. 2).

Скорость роста полимерной пленки линейно зависит от плотности тока (рис. 3, а) и как $\sim p^3$ от давления паров ГМДС в области разряда (рис. 3, б).

При давлении паров ГМДС в системе выше 1 мм рт. ст. наблюдалась его полимеризация в газовой фазе, в результате чего на поверхности подложки осаждался полимер в виде порошкообразной пористой массы. При больших плотностях тока (выше 2 ма/см²) и не слишком высоких давлениях паров ГМДС происходило обугливание образующейся полимерной пленки. Ранее одним из авторов было

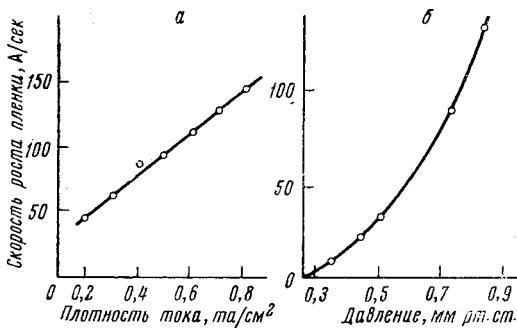


Рис. 3. Зависимость скорости роста пленки от плотности тока (a) и от давления реакционной смеси (b)

Условия опыта: состав реакционной смеси ГМДС — 50%, Аргон — 50%, время полимеризации — 15 сек. (a) и 60 сек. (b); давление в реакционной камере во время полимеризации — 0,7 мм рт.ст. (a); напряжение на электродах — 450—550 в (a) и 500—600 в (b); плотность тока — 0,47 ма/см² (b)

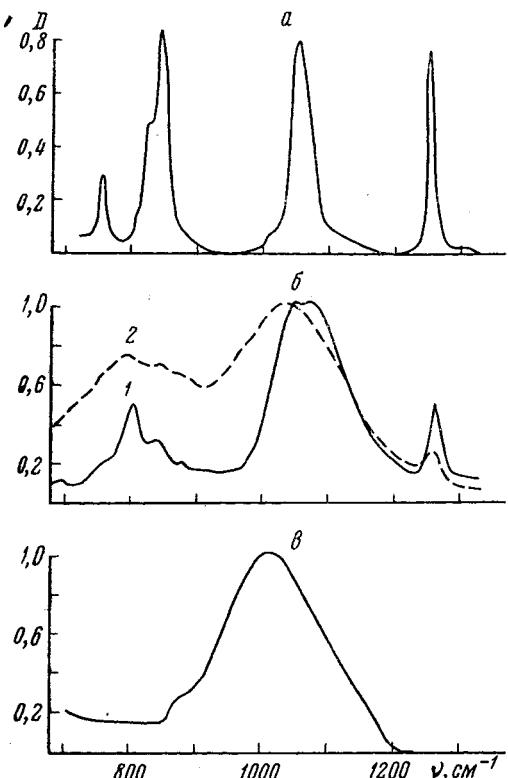


Рис. 4. ИК-спектры:

a — гексаметилдисилоксана; б — полимера, полученного из паров чистого гексаметилдисилоксана (1), и из смеси равных количеств гексаметилдисилоксана и аргона (2); в — монооксики кремния

образующейся в присутствии аргона, имеет большое сходство со структурой монооксики кремния. Уменьшение количества метильных групп в полимерной пленке, полученной в смеси ГМДС — аргон (о чем свидетельствует понижение интенсивности полос поглощения, соответствующих ко-

* Область спектра, соответствующая валентным колебаниям метильных групп, на графике не показана.

мя полимеризации в зону разряда добавляется аргон. Подобное же явление наблюдалось и в случае полимеризации ГМДС.

С целью изучения влияния аргона на структуру пленок были сняты их ИК-спектры.

На рис. 4 сопоставлены ИК-спектры полимерных пленок (кривые 1б и 2б) со спектрами ГМДС (кривая a) и монооксики кремния (кривая в). Как видно из рис. 4, полоса поглощения, соответствующая асимметричным валентным колебаниям кремний-кислородных мостиков Si—O—Si (1060 см^{-1}), расширяется в результате реакции полимеризации на значительную область спектра. Полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям метильных групп 2960, 1260 и 845 см^{-1} *, в спектрах полимеров сохраняются, хотя их интенсивность существенно понижена. Интенсивность полосы 845 см^{-1} , соответствующая маятниковым колебаниям метильных групп, значительно падает. Одновременно в области появляется интенсивная полоса 800 см^{-1} , связанная с колебаниями диметилсилильных групп, характерных для линейных полимеров [9].

В спектрах полимеров, полученных из смеси паров ГМДС и аргона (кривая 2б, рис. 4), интенсивность полос, соответствующих колебаниям метильных групп (1260 и 845 см^{-1}), становится значительно меньшей, а полоса, связанная с колебаниями кремний-кислородных мостиков, смещается в область более низких частот 1037 см^{-1} .

Из сравнения ИК-спектра пленки, полученной из смеси ГМДС — аргон, с ИК-спектром монооксики кремния можно видеть, что структура пленки,

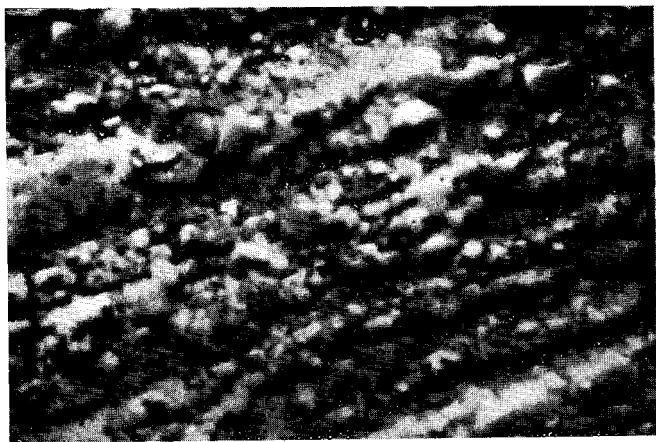


Рис. 5. Фотография пленки, полученной на поверхности хлористого натрия ($\times 7000$)

лебаниям этих групп: 1260 и 845 см^{-1}), говорит о более глубоком расщеплении молекул ГМДС с отрывом большего количества метильных групп. Этот результат согласуется также с данными элементарного микроанализа пленки, представленными в табл. 1.

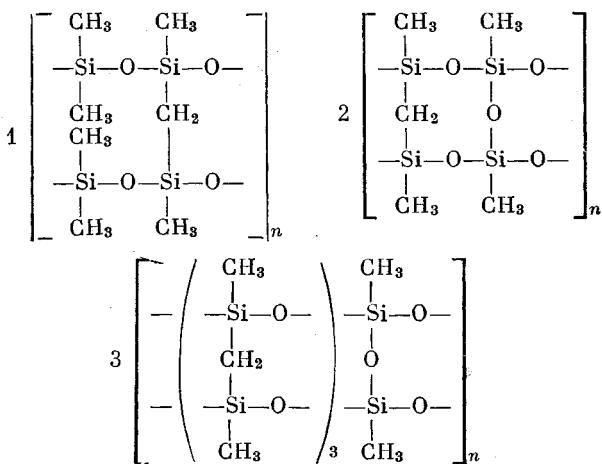
Таблица 1

Элементарный состав полимерной пленки из гексаметилдисилоксана

Опыт, №	Состав исходной смеси, %		давл. газовой смеси, мм рт. ст.	Найдено, %					
	ГМДС	Аргон		C	H	Si	O _{расч}	Брутто-формула	Si/C
1	100	—	0,9	31,00	7,29	39,25	22,46	$\text{C}_{1,88}\text{H}_{5,15}\text{SiO}$	0,54
2	100	—	0,3	26,51	5,41	39,14	28,94	$\text{C}_{1,58}\text{H}_{3,85}\text{SiO}_{1,29}$	0,63
3	50	50	0,9	27,42	5,81	40,32	26,45	$\text{C}_{1,58}\text{H}_{4,06}\text{SiO}_{1,14}$	0,63

Как видно из результатов анализа, добавка в зону разряда аргона, а также понижение давления паров ГМДС в реакционной камере во время полимеризации (при неизменной плотности тока) увеличивает отношение Si / C, что свидетельствует об уменьшении количества метильных групп в полимере.

Исходя из данных элементарного анализа можно предположить вероятные усредненные структурные звенья полимерных пленок:



(номера формул соответствуют нумерации опытов в табл. 1).

Проведенные рентгенографические и электронномикроскопические исследования полученных пленок показывают, что пленки аморфные и беспористые (рис. 5). Эти пленки имеют удельное объемное сопротивление $1 \cdot 10^{14} - 10^{15} \text{ ом} \cdot \text{см}$, $\epsilon = 2,5 - 3$, $\operatorname{tg} \delta = 5 \cdot 10^{-3}$ и пробивное напряжение — $10^6 - 10^7 \text{ в/см}$.

Метилметоксисилиланы. В процессе исследования полимеризации метилметоксисилиланов было обнаружено (рис. 6), что в начале процесса полимеризации происходит некоторое увеличение давления в реакционной камере до определенной величины.

На рис. 7 представлен график зависимости приращения давления p_t / p_0 и напряжения зажигания разряда U_3 от структуры исходного кремнийорганического соединения. Из рис. 7 видно, что приращение давления у ТМОС наибольшее. Отсюда следует, что приращение давления p_t / p_0

в реакционной камере пропорционально наличию в мономере групп OCH_3 , которые, вероятно, наиболее сильно подвержены разрыву при электронно-ионной бомбардировке. С последним обстоятельством согласуется увеличение напряжения зажигания разряда с уменьшением количества групп OCH_3 .

На примере ТМОС было обнаружено, что с увеличением плотности тока увеличивалось приращение давления; такая же закономерность наблюдалась и в случае увеличения давления в реакционной камере во время полимеризации.

Влияние плотности тока на увеличение давления у ТМОС можно объяснить тем, что количество разорванных связей пропорционально количеству заряженных частиц, образовавшихся в единицу времени в зоне разряда.

Толщина полученных полимерных пленок увеличивается линейно со временем (рис. 8). Для изучения структуры полимерных пленок были сняты ИК-спектры исходных метилметоксисилианов и образующихся на их основе полимерных пленок (рис. 9).

В спектре мономера ТМОС (рис. 9, а, кривая 1) колебаниям связи SiO соответствует полоса 1093 cm^{-1} . При полимеризации частота этой полосы уменьшается до 1028 cm^{-1} [10]. Одновременно в спектре полимера (рис. 9, а, кривая 2) появляется полоса 1272 cm^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям групп CH_3 . Наличие полос поглощения с частотами 838 и 1464 cm^{-1} говорит о присутствии групп CH_3 и OCH_3 .

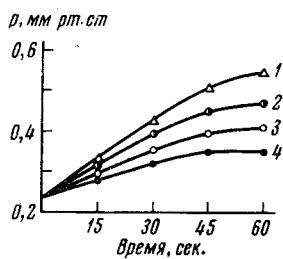


Рис. 6. Зависимость давления (p) от времени полимеризации метилметоксисилианов:

1 — ТМОС, 2 — МТМОС,
3 — ДМДМОС, 4 — ТММОС.
Плотность тока $0,42 \text{ ма/см}^2$

(кривая 2) появляется полоса 1272 cm^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям групп CH_3 . Наличие полос поглощения с частотами 838 и 1464 cm^{-1} говорит о присутствии групп CH_3 и OCH_3 .

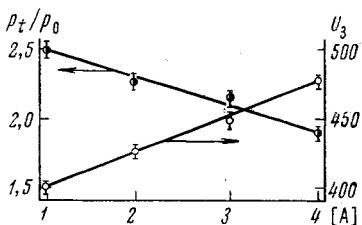


Рис. 7. Зависимость напряжения зажигания (U_z) разряда и приращения давления (p_t / p_0) от количества CH_3O -групп (A) в исходных метилметоксисилианах

Плотность тока на подложке $0,42 \text{ ма/см}^2$, начальное давление в реакционной камере $0,23 \text{ мм рт. ст.}$

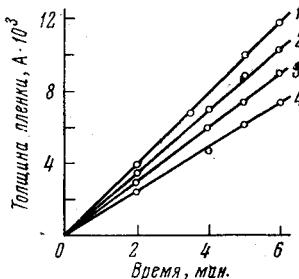


Рис. 8. Зависимость толщины полимерной пленки от времени полимеризации метилметоксисилианов:

1 — ТМОС, 2 — МТМОС,
3 — ДМДМОС, 4 — ТММОС.
Плотность тока — $0,17 \text{ ма/см}^2$;
начальное давление в реакционной камере — $0,23 \text{ мм рт. ст.}$;
напряжение на электродах —
 $400—440 \text{ в}$

Были также обнаружены полосы поглощения 1640 и 1720 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$. Наличие связей $\text{Si}-\text{H}$ подтверждается полосами поглощения 941 и 2254 cm^{-1} [11].

Валентным колебаниям связей CH в группах CH_3 и OCH_3 соответствуют полосы 2900 и 2964 cm^{-1} . На присутствие группы OH указывает полоса в области 3400 cm^{-1} .

Следует отметить, что с уменьшением количества групп OCH_3 (рис. 9, г) в ИК-спектре образующейся полимерной пленки появляется полоса с частотой $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, соответствующая колебаниям $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$.

Сравнивая ИК-спектры полимерных пленок, можно видеть, что уменьшение у исходных метилметоксисилинов количества группы OCH_3 приводит к исчезновению гидроксильных групп и к увеличению полосы поглощения с частотой 1270 cm^{-1} , соответствующей метильной группе.

В табл. 2 представлены результаты элементарного анализа полученных полимерных пленок.

Таким образом, исходя из результатов элементарного анализа и данных ИК-спектров, можно сделать вывод, что с увеличением метоксигрупп в исходных кремний-органических соединениях возрастает количество попечерных связей в образующемся полимере.

Образование пространственного полимера, вероятно, осуществляется за счет разрыва связей $\text{Si}-\text{OCH}_3$ и возникновения «спивок» типа $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$, как это имело место в [12]. В случае использования в качестве исходного компонента ТМОС преобладают связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, так как происходит большая деструкция в процессе электронноионной бомбардировки.

В заключение выражаем благодарность Н. Н. Туницкому за полезное обсуждение данной работы.

Таблица 2

Состав полимерных пленок на основе ТМОС, МТМОС, ДМДМОС, ТММОС

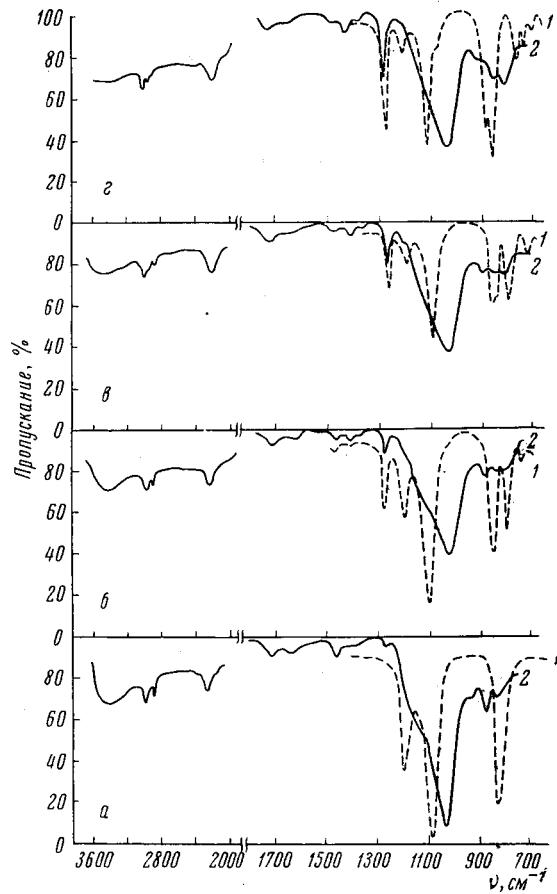


Рис. 9. ИК-спектры исходных метилметоксисилинов (1) и образованных на их основе полимерных пленок (2):
а — ТМОС, б — МТМОС, в — ДМДМОС, г — ТММОС

Полимер	Найдено, %			$\text{O}_{\text{расч}}$	Брутто-формула
	C	H	Si		
ТМОС	14,0	3,8	35,0	41,2	$\text{C}_{0,94}\text{H}_{3,04}\text{SiO}_2$
МТМОС	17,5	4,6	36,0	41,9	$\text{C}_{1,14}\text{H}_{3,51}\text{SiO}_{2,1}$
ДМДМОС	23,0	5,05	38,8	33,14	$\text{C}_{1,38}\text{H}_{3,63}\text{SiO}_{1,52}$
ТММОС	21,6	4,0	32,0	42,4	$\text{C}_{1,54}\text{H}_{3,54}\text{SiO}_{2,33}$

Выводы

1. Полимеризацией кремнийорганических соединений под действием тлеющего разряда получены тонкие полимерные пленки на поверхности алюминия.
2. Исследованы кинетические закономерности роста пленок от времени полимеризации, давления паров кремнийорганического соединения в системе, плотности тока и сняты ИК-спектры образующихся пленок.
3. Обнаружено, что добавка аргона в газовую фазу значительно влияет на структуру образующихся полимерных пленок.
4. Показано, что скорость полимеризации падает с уменьшением числа метоксигрупп у атома кремния в исходном кремнийорганическом соединении.
5. Оценены диэлектрические характеристики полученных пленок.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Goodman, J. Polymer Sci., **44**, 551, 1960.
2. L. Holland, L. Laurenson, Vacuum, **14**, 325, 1964.
3. H. König, G. Helwig, Z. Phys., **129**, 491, 1951.
4. A. Brockes, H. König, Z. Phys., **152**, 75, 1958.
5. R. A. Андрианов, Докл. АН СССР, **28**, 66, 1940.
6. S. Tolansky, J. Phys. et radium, **11**, 373, 1950.
7. А. А. Бабушкин и др. Методы спектрального анализа, Изд-во МГУ, 1962.
8. А. К. Чапук, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., **7**, 1802, 1965.
9. H. Kriegsmann, Z. Electrochem., **64**, 541, 1960.
10. А. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
11. А. М. Полякова, Н. А. Чумайский, Докл. АН СССР, **130**, 1037, 1960.
12. R. Christy, J. Appl. Phys., **31**, 1680, 1960.

POLYMERIZATION OF ORGANOSILICON COMPOUNDS ON METAL SURFACE CAUSED BY GLOW DISCHARGE

B. V. Tkachuk, V. V. Bushin, V. M. Kolotyrkin, N. P. Smetankina

S u m m a r y

Thin polymer films on aluminium surface have been obtained by hexamethyldisiloxane and methylmethoxysilanes polymerization at glow discharge. Dependence of rate of film growth on time, current density and vapour pressure of hexamethyldisiloxane has been studied. Addition of argon in discharge zone effects the structure of the forming polymer. Influence of number of methoxygroups at silicon atom in the starting organosilicon compound on properties and structure of the forming films has been studied. Dielectric behavior such as specific volume resistance, dielectric permeance, tangent of dielectric loses and blow tention have been estimated.