

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХХ

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1970

УДК 541.64:678.84

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНОСИЛАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ
ТВЕРДОГО ТЕЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА*Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин, Н. П. Сметанкина*

Ранее нами был исследован процесс полимеризации метилсилоксанов и алкооксисиланов на поверхности твердого тела под действием тлеющего разряда [1]. Было показано, что данным методом можно получить очень тонкие (от сотен ангстрем до нескольких микрон) полимерные пленки, обладающие хорошей адгезией к поверхности подложки и высокой термической стойкостью [2].

Исследование структуры образующихся пленок методом ИК-спектроскопии показало, что структура пленок зависит от условий полимеризации (плотности тока разряда, давления паров исходного кремнийорганического соединения, добавок аргона в зону разряда и т. д.) [3], а также от состава и строения исходного вещества [4].

Данная работа посвящена исследованию образования полимерных пленок из этил(винил, этинил)силанов общей формулы $(C_2H_5)_3SiR$, где $R = C_2H_5, -CH = CH_2, -C \equiv CH$. В работе методом ИК-спектроскопии исследовано влияние двойной и тройной связи в исходном кремнийорганическом соединении, а также влияние добавок кислорода в зону разряда на структуру и свойства образующихся полимерных пленок.

Экспериментальная часть

Исходные продукты, синтезированные по методике [5], имели следующие характеристики: тетраэтилсилан (ТЭС): т. кип. 152–153°, n_D^{20} 1,4240, d 0,7664; триэтилвинилилсилан (ТЭВС): т. кип. 146–147°, n_D^{20} 1,4341, d 0,7731; триэтилэтинилсилан (ТЭЭС): т. кип. 138–139°, n_D^{20} 1,4302; d 0,7862.

Полимеризацию этих соединений проводили по методике [1] в следующих условиях: давление паров кремнийорганических соединений в системе 0,2–0,5 мм; плотность тока разряда 0,4–1 ма/см²; напряжение, подаваемое на электроды, 350–700 в; частота тока 1000 гц.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в области частот 700–4000 см⁻¹ (призмы NaCl, LiF).

Спектры исходных кремнийорганических соединений снимали в кюветах, изготовленных из плоскопараллельных пластин хлористого натрия. Толщину слоев (1,5–2 мк) определяли по интерференционным полосам (полученным на приборе Unicam SP-700), возникающим при прохождении видимого излучения через пустую кювету по формуле

$$d = \frac{n}{2(v_1 - v_2)},$$

где d — толщина слоя в см; v_1 и v_2 — волновые числа, соответствующие интерференционному максимуму, см⁻¹; n — число полос интерференции между этими числами.

ИК-спектры полимерных пленок исследовали по методу отражения от подложки [6] на специально сконструированной отражательной приставке к инфракрасному спектрофотометру.

Измерение толщин полимерных пленок проводили методом многолучевой интерферометрии [7].

Диэлектрические свойства полимерных пленок изучали на системах алюминий—полимерная пленка—алюминий (Al—П—Al). Металлические электроды толщиной 0,15–0,2 мк насыпали термическим испарением алюминия в вакууме $\approx 5 \cdot 10^{-5}$ мм

на стеклянные подложки. Измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь системы (Al — П — Al) производили мостовым измерителем МЛЕ (состоящим из моста, генератора ЗГ-4 и резонансного электронного индикатора типа ЭЛУРА) при частоте 1000 Гц в атмосфере воздуха при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

В процессе полимеризации этил(винил, этинил)силанов было обнаружено, что толщина образующихся полимерных пленок увеличивается линейно со временем полимеризации, причем, наличие двойной и тройной связи в исходных соединениях приводит к увеличению скорости образования пленок (рис. 1).

Такое различие в скоростях образования полимера свидетельствует о том, что полимеризация этил(винил, этинил)силанов осуществляется как за счет разрыва связей C—H и Si—C с последующей рекомбинацией образовавшихся осколков на поверхности подложки [1], так и по непредельным связям (двойной и тройной).

Однако следует отметить незначительное увеличение скорости образования полимера при введении в молекулу силана ненасыщенной группы: при замене насыщенного соединения ненасыщенными скорость образования полимера возрастает всего на 30—60 %, что однозначно указывает на отсутствие цепных процессов при полимеризации этих соединений на поверхности твердого тела.

С целью изучения влияния групп C_2H_5 , а также связей $CH=CH_2$ и $C\equiv CH$ у атома кремния на структуру и свойства образующихся полимерных пленок были сняты ИК-спектры исходных кремнийорганических соединений и образующихся полимерных пленок.

Было обнаружено, что в полимере, образованном из ТЭС (рис. 2, а), в основном сохраняются полосы поглощения, наблюдавшиеся в спектре исходного соединения. Однако их ширина и относительная интенсивность претерпевают существенные изменения: полоса поглощения, соответствующая маятниковым колебаниям групп CH_2 ($\sim 785 \text{ см}^{-1}$), занимает область спектра $700-900 \text{ см}^{-1}$, перекрываясь с другой полосой, соответствующей колебаниям связи $C-C$ (1010 см^{-1}) [8].

Кроме того, в ИК-спектрах полимерных пленок появляются полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей $C=O$, $C=C$, а также полоса с частотой $\sim 2120 \text{ см}^{-1}$, что указывает на присутствие в полимере связи $Si-H$.

Изучение ИК-спектров полимерных пленок ТЭВС (рис. 2, б) показало, что полосы поглощения, относящиеся к колебаниям этильных групп, изменяются так же, как и в спектре полимера на основе ТЭС.

Необходимо отметить, что наибольшие изменения происходят с полосами, соответствующими колебаниями винильной группы: почти полностью исчезает полоса поглощения, обусловленная колебаниями несопряженной двойной связи $C=C$ ($\sim 1600 \text{ см}^{-1}$), а также исчезают полосы поглощения, связанные с валентными симметричными и несимметричными колебаниями связи углерод — водород в группе CH_2 ($3006, 3046 \text{ см}^{-1}$). Это свидетельствует о том, что образование полимера из ТЭВС, по-видимому, происходит за счет полимеризации по раскрывшимся двойным связям с образованием фрагментов $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ Si - CH - CH_2 - \end{array}$.

Аналогичные изменения происходят в ИК-спектрах полимерных пленок ТЭЭС (рис. 2, в): интенсивности полос поглощения, соответствующие ва-

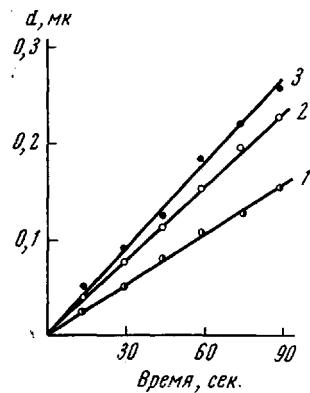


Рис. 1. Зависимость толщины полимерной пленки от продолжительности полимеризации: 1 — ТЭС; 2 — ТЭВС; 3 — ТЭЭС

лентным и деформационным (симметричным, антисимметричным) колебаниям групп CH_2 и CH_3 , значительно уменьшаются, а полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями связи $\text{C}\equiv\text{CH}$ ($2034, 3292 \text{ cm}^{-1}$), почти исчезают в спектре полимера. Появление новой полосы поглощения в области 1580 cm^{-1} , по-видимому, можно отнести к образованию в полимере двойных связей за счет частичной полимеризации этинильной группы.

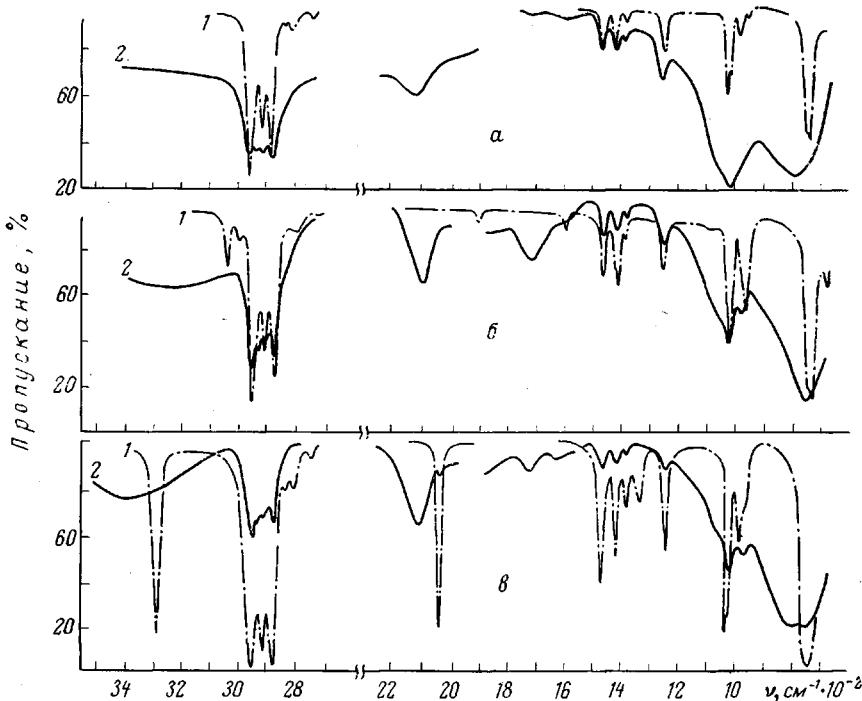


Рис. 2. ИК-спектры: ТЭС (а), ТЭВС (б) и ТЭЭС (с):
1 — исходные кремнийорганические соединения; 2 — соответствующие полимерные пленки

Изучение влияния условий процесса полимеризации на структуру образующихся полимерных пленок ТЭВС и ТЭЭС (рис. 3) показало, что увеличение плотности тока от $0,5$ до 1 ma/cm^2 (рис. 3, а, кривые 1, 2) вызывает уменьшение интенсивности полосы поглощения CH_2 -групп (970 cm^{-1}) и увеличение полос поглощения карбонильных и гидроксильных групп ($1720, 3400 \text{ cm}^{-1}$). Было также обнаружено, что уменьшение давления в реакционной камере от $0,5$ до $0,3 \text{ mm}$ (рис. 3, б, кривые 1, 2) с одновременным увеличением плотности тока на подложке от $0,5$ до 1 ma/cm^2 сопровождается значительным уменьшением интенсивностей полос поглощения групп CH_2, CH_3 , связей $\text{Si}-\text{H}$ (2110 cm^{-1}), а также исчезновением полосы поглощения связей $\text{C}\equiv\text{C}$ (2034 cm^{-1}).

Таким образом, исходя из данных ИК-спектров, можно сделать вывод, что полимеризация ТЭВС и ТЭЭС происходит как по функциональным непредельным связям (двойной, тройной), так и за счет отщепления атомов водорода групп CH_2 и CH_3 с последующей рекомбинацией образовавшихся радикалов.

Влияние строения радикала у атома кремния проявляется также при исследовании полимерных пленок методом ЭПР. Так, концентрация свободных радикалов в пленках, полученных из ТЭС, составляла $5 \cdot 10^{16}$, ТЭВС — $6 \cdot 10^{17}$, ТЭЭС — $4 \cdot 10^{18}$ спин/г. Если полученные пленки хранились в течение месяца на воздухе, ИК-спектры (рис. 4, б) показывают увеличение интенсивности полос поглощения связей $\text{C}=\text{O}$ и OH , что, ве-

проявлено, связано с присутствием в пленке свободных радикалов [2], которые подвергаются перекисному окислению при воздействии кислорода воздуха.

С целью изучения условий стабилизации свойств полимерных пленок осуществляли прогревание полимера в вакууме $\approx 5 \cdot 10^{-5}$ мм при 400° в течение часа (рис. 4, в). Из полученных результатов следует, что прогревание образца в вакууме приводит к исчезновению полос поглощения с частотами 1720 и 3400 см^{-1} , соответствующих карбонильным и гидро-

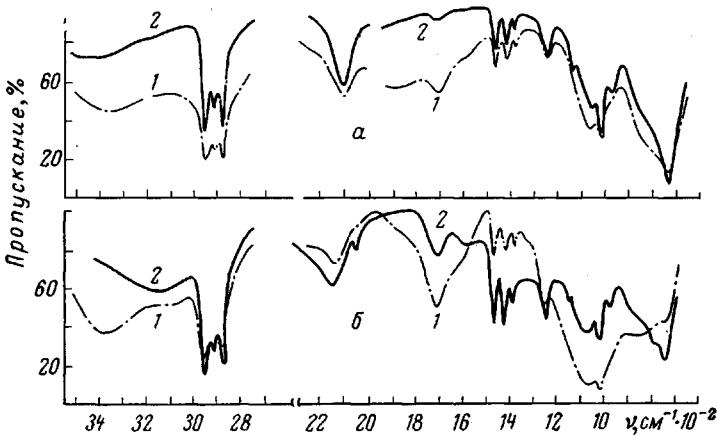


Рис. 3. ИК-спектры полимерных пленок:
а: ТЭС, плотность тока: 1 — 0,5, 2 — 1 $\text{мА}/\text{см}^2$; б — ТЭС, давление в камере: 1 — 0,5, 2 — 0,3 мм

ксильным группам. После прогревания в вакууме полимерные пленки в течение месяца находились на воздухе. При этом не было обнаружено никаких видимых изменений в их ИК-спектре (рис. 4, г), что может быть связано с рекомбинацией свободных радикалов [9].

Было изучено влияние добавок кислорода в зону разряда на структуру полимерных пленок, полученных из ТЭС, ТЭВС, ТЭЭС.

Элементарный состав полимерных пленок * ТЭС, ТЭВС, ТЭЭС

Поли- мер *	Найдено, %				Брутто-формула
	C	H	Si	O (по разнице)	
ТЭС	29,19	5,51	34,77	30,53	$\text{C}_{1,96}\text{H}_{5,46}\text{SiO}_{1,2}$
ТЭВС	41,42	7,00	30,00	21,58	$\text{C}_{3,22}\text{H}_{6,5}\text{SiO}_{1,26}$
ТЭЭС	39,88	4,53	29,85	26,74	$\text{C}_{3,12}\text{H}_{4,23}\text{SiO}_{1,57}$

* Полимерные пленки получены с добавкой кислорода в зону разряда при соотношении исходное вещество : кислород = 1 : 4.

Обнаружено, что в ИК-спектрах полимерных пленок, полученных с добавкой кислорода в зону разряда, появляется широкая полоса поглощения с частотой $\sim 1040\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям силоксановой связи.

Этот результат согласуется также с данными элементарного микролиза пленок, представленными в таблице.

Таким образом, на основании элементарного анализа и данных ИК-спектров, можно сделать вывод, что добавка кислорода в зону разряда во время полимеризации способствует образованию связи Si—O—Si.

На примере ТЭС было обнаружено, что добавка кислорода в зону разряда при соотношении ТЭС : $O_2 = 1 : 25$ приводит к образованию пленок двуокиси кремния. При этом скорость образования пленок SiO_2 прямо пропорциональна времени осаждения и составила $0,5 - 0,7 \text{ мк/час.}$

На рис. 5 представлен ИК-спектр пленки двуокиси кремния, полученной из ТЭС под действием тлеющего разряда; как видно, в ИК-спектре

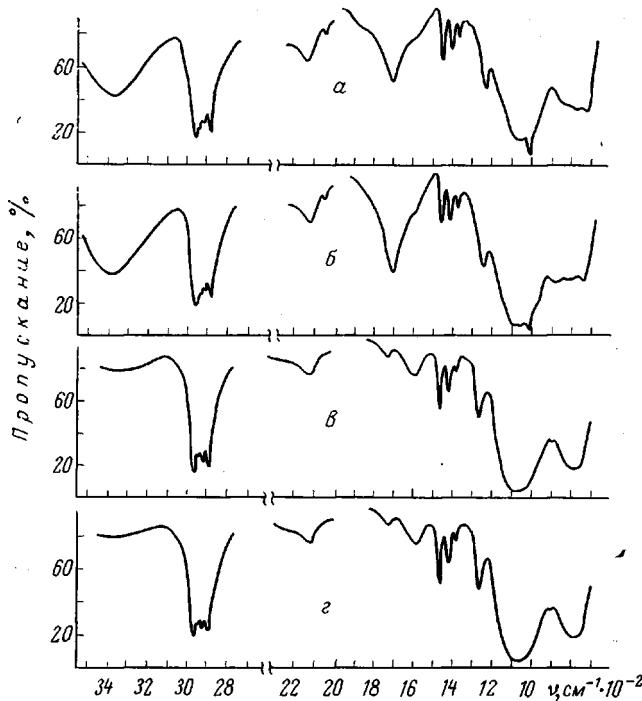


Рис. 4. ИК-спектры полимерной пленки, полученной из паров ТЭС:

а — исходная пленка; б — после нахождения на воздухе в течение 10 суток; в — после прогревания в вакууме $5 \cdot 10^{-5} \text{ мм}$ при 400° ; г — после прогревания и выдержки на воздухе в течение 30 суток

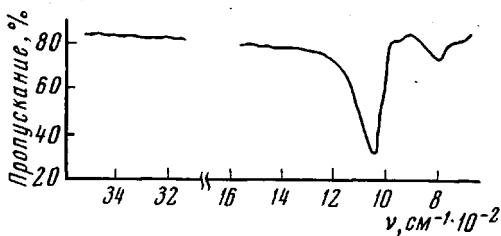


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектр двуокиси кремния, полученной из тетраэтилсилана в тлеющем разряде

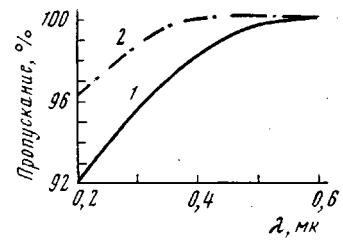


Рис. 6

Рис. 6. Спектры пленок SiO_2 в видимой и УФ-областях. Соотношение ТЭС : O_2 (по давлению): 1 — 1 : 10, 2 — 1 : 25

пленки наблюдается наличие полос поглощения с частотами 1050 и 800 см^{-1} , характерными для структур типа SiO_2 [10].

Исследования пленок двуокиси кремния, полученных из ТЭС, в видимой и ультрафиолетовой областях показали, что они обладают незначительным поглощением в области длин волн $0,2 - 0,6 \text{ мк}$, причем, относитель-

ная интенсивность поглощения зависит от добавок кислорода в зону разряда (рис. 6).

Оценка диэлектрических характеристик полимерных пленок показала, что удельное сопротивление пленок ($R_{уд}$) $\geq 10^{14}$ ом·см, пробивное напряжение ($U_{пр}$) 10^6 — 10^7 в/см, диэлектрическая проницаемость (ϵ) 3,5—4,5, тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) $4 \cdot 10^{-3}$ — $8 \cdot 10^{-3}$.

Пленки двуокиси кремния, полученные из паров ТЭС, имеют: $\epsilon = 4$, $\operatorname{tg} \delta = 4 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$, $R_{уд} = 10^{14}$ — 10^{15} ом·см, $U_{пр} = 5 \cdot 10^6$ в/см.

Выводы

1. Полимеризацией (тетраэтил-, триэтиловинил- и триэтилэтинил) силанов под действием тлеющего разряда получены тонкие (0,1—1 мк) полимерные пленки на поверхности твердого тела. Скорость образования пленок увеличивается в соответствии с активностью мономеров при полимеризации в следующем ряду: $(C_2H_5)_3SiC \equiv CH > (C_2H_5)_3SiCH = CH_2 > (C_2H_5)_4Si$.

2. Методом ИК-спектроскопии изучена структура образующихся полимерных пленок и показано, что процесс полимеризации происходит по непредельным связям (двойной, тройной).

3. Обнаружено влияние добавок кислорода в зону разряда на структуру и свойства образующихся пленок. Методом спектроскопии в ИК-, видимой и УФ-областях установлено, что добавка кислорода в газовую фазу тетраэтилсилана при соотношении силан / $O_2 = 1 : 25$ приводит к образованию пленок SiO_2 .

4. Оценены диэлектрические свойства пленок.

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

Поступила в редакцию
24 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Б. В. Ткачук, В. В. Бушина, В. М. Колотыркин, Н. П. Сметанкина, Высокомолек. соед., А9, 2018, 1967.
- Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин, Т. Г. Кирей, Высокомолек. соед., А10, 585, 1968.
- Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., Б10, 24, 1968.
- В. М. Колотыркин, А. Б. Гильман, А. К. Цапук, Успехи химии, 36, 1380, 1967.
- V. Vagant, V. Chvalovsky, J. Rathovsky, Organosilicon compound, ч. 2, Изд-во АН ЧССР, Прага, 1965.
- А. А. Бабушкин, П. А. Бажулин, Ф. А. Королев, Л. В. Левшин, В. К. Прокофьев, А. Р. Стриганов, Методы спектрального анализа, Изд-во МГУ, 1962.
- S. Tolansky, J. Phys. et Radium, 11, 373, 1950.
- А. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
- Л. С. Тузов, А. Б. Гильман, А. Н. Щуро, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., А9, 2411, 1967.
- D. Secrist, J. Mackenzie, J. Electrochem. Soc., 113, 914, 1967.

POLYMERIZATION OF ORGANOSILANES
ON THE SOLID SURFACE CAUSED BY GLOW DISCHARGE
B. V. Tkachuk, V. M. Kolotyrkin, N. P. Smetankina

Summary

Thin polymer films (0.1—1 μm) on the solid surface have been obtained by polymerization of ethyl(vinyl, ethynyl)silanes in glow discharge. Effects of double and triple bond in the organosilane compounds, of oxygen in the discharge zone have been studied by means of infrared spectroscopy. Addition of oxygen in the gaseous phase of tetraethylsilane causes rising of SiO_2 films. Dielectric behavior of the films (volume specific resistance, dielectric permeability tangent of dielectric losses and ultimate strain) have been studied.