

УДК 678.84:539.531:621.3.011.5

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
ПЛЕНОК И ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА ИХ СТРУКТУРУ**

B. V. Ткачук, Л. В. Перова, В. М. Колотыркин

Цель настоящей работы — изучение влияния условий процесса полимеризации и температуры нагрева образцов на диэлектрические свойства полимерных пленок, а также влияния γ -облучения на их структуру.

Экспериментальная часть

Для изучения диэлектрических свойств использовали полимерные пленки толщиной 0,5—2 мк, полученные по методике [1] полимеризацией в тлеющем разряде гексаметилдисилоксана (ГМДС), октаметилтрисилоксана (ОМТС) и гексадекаметилгептасилоксана (ГДМГС). Для оценки диэлектрических свойств полимерных пленок измеряли удельную емкость и тангенс угла диэлектрических потерь.

Методика измерений диэлектрических характеристик пленок была следующей. Полимерную пленку формовали на ситалловый подложке (60×48 мм), на которую предварительно напыляли методом термического испарения в вакууме тонкий слой алюминия толщиной $\sim 0,3$ мк. Затем на полимерную пленку осаждали второй электрод ($0,04 \text{ см}^2$) при помощи маски, изготовленной методом фотолитографии.

Емкость C и тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ полученных структур алюминий — полимерная пленка — алюминий ($\text{Al} — \Pi — \text{Al}$) измеряли на частоте 1000 Гц при помощи моста Р551 в криостате, обеспечивающем рабочий диапазон температур от -100 до $+200^\circ$ в вакууме 10^{-3} мм. Контроль температуры образцов осуществляли при помощи дифференциальной термопары медь-константан.

Диэлектрическую проницаемость вычисляли по формуле емкости конденсатора с плоскопараллельными пластинами

$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d}$$

где C — емкость, пФ; S — площадь, см^2 ; d — толщина, см; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная вакуума, равная $8,84 \cdot 10^{-2}$; ϵ — диэлектрическая постоянная.

Величину напряжения пробоя пленок измеряли прибором, состоящим из мало-мощного источника регулируемого напряжения постоянного тока и триггерного блока сигнализации пробоя.

Для исследования влияния γ -облучения на структуру пленок использовали пленки, полученные из гексаметилдисилоксана (ГМДС) и этил-(винил-, этинил-)силанов (общей формулы $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiR}$, где $R = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{C} \equiv \text{CH}$), полимеризацией указанных соединений на поверхности алюминия.

Облучение указанных объектов осуществляли при комнатной температуре на γ -источнике Co^{60} . Образцы облучали как на воздухе, так и в вакууме (остаточное давление 10^{-4} мм).

Для исследования структурных изменений, происходящих в пленках полимеров при γ -облучении, записывали ИК-спектры в областях работы призм LiF и NaCl . ИК-спектры полимерных пленок снимали методом отражения от подложки на специально сконструированной приставке к ИК-спектрофотометру UR-10.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 следует, что в области низких температур в полимере наблюдается релаксационный максимум $\operatorname{tg} \delta$.

В предположении, что увеличение числа поперечных связей в полимере приводит к увеличению времени релаксации дипольно-релаксационных потерь, а следовательно, и к смещению релаксационного максимума $\operatorname{tg} \delta$ и C в сторону более высоких температур [2], была исследована тем-

тературная зависимость C и $\tan \delta$ полимерных пленок ГМДС, полученных с добавкой аргона в зону разряда.

Как видно из рис. 1 (кривая 2), добавка аргона в зону разряда приводит к смещению релаксационного максимума C и $\tan \delta$ на 30° в сторону более высоких температур, что свидетельствует об уменьшении подвижности цепей молекул ГМДС, так как с увеличением числа поперечных связей в образующемся полимере будет затруднено перемещение диполей в электрическом поле [3].

Полученные результаты находятся в соответствии с данными Андрианова [3], обнаружившего, что введение перекиси бензоила в полидиметил-

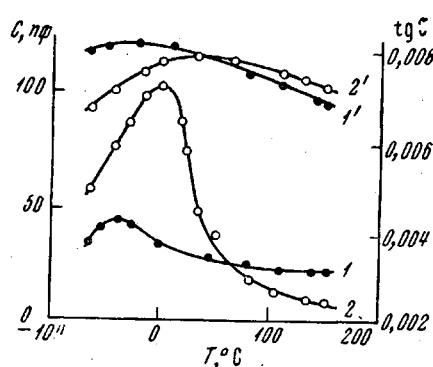


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\tan \delta$ (1, 2) и C (1', 2') от температуры для пленки, полученной из паров чистого ГМДС (1, 1') и с добавкой аргона в зону разряда (соотношение ГМДС: Ar = 1 : 3) (2, 2').

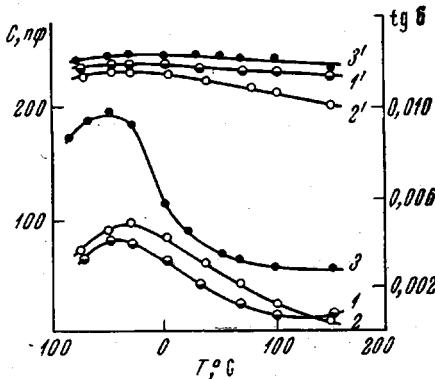


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\tan \delta$ (1-3) и C (1'-3') от температуры для пленок, полученных из ГМДС (1, 1'); ОМТС (2, 2'); ГДМГС (3, 3').

силоксан (с целью увеличения числа поперечных связей в полимере) приводит к сдвигу релаксационного максимума в сторону более высоких температур.

С целью изучения влияния длины цепи у исходного кремнийорганического соединения на релаксационные процессы в образующихся пленках были выбраны полимерные пленки ГМДС, ОМТС, ГДМГС.

На рис. 2 представлена температурная зависимость C и $\tan \delta$ для исследуемых образцов, из которого видно, что эта зависимость для емкости практически одинакова, в то время как релаксационный максимум $\tan \delta$ увеличивается с увеличением длины цепи у исходного кремнийорганического соединения.

Сопоставление полученных результатов показывает, что так как длина цепей молекул ГМДС и ОМТС отличается незначительно, то отличие значений релаксационных максимумов также незначительно. Наоборот, резкое увеличение длины цепи от ГМДС к ГДМГС сопровождается резким увеличением релаксационного максимума температурной зависимости C и $\tan \delta$.

Таким образом, на основании исследования температурной зависимости C и $\tan \delta$ можно сделать вывод, что полимерные пленки в области низких температур обладают релаксационным максимумом, который указывает на то, что полярность связи Si — O основной цепи проявляется при воздействии электрического поля.

В таблице представлена зависимость диэлектрических свойств полимерных пленок ГМДС, ОМТС от условий процесса полимеризации. Как видно из таблицы, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь не зависят от времени полимеризации для полимерных пленок ГМДС. Увеличение же плотности тока на подложке от

0,23 $\text{ма}/\text{см}^2$ до 0,94 $\text{ма}/\text{см}^2$ сопровождается увеличением диэлектрической проницаемости. Аналогичные результаты получены для полимерных пленок ОКМТС.

Представляло интерес исследовать устойчивость полимерных пленок при криогенных температурах. Объектами исследования служили образцы пленочных криотронов, в которых в качестве изоляции были полимерные пленки ГМДС толщиной 1000 Å. При этом оказалось, что многократное погружение в жидкий гелий и последующее нагревание до комнатной температуры не приводили к изменению диэлектрических характеристик образцов.

Нами было измерено удельное сопротивление для полимерных пленок ГМДС, которое оказалось $10^{15} - 10^{16} \text{ ом} \cdot \text{см}$; величина напряжения пробоя составляла $10^8 - 10^7 \text{ в/см}$.

В результате исследований влияния γ-облучения было установлено, что в ИК-спектрах облученных полимерных пленок, полученных из ГМДС, в области 1720 и 3400 см^{-1} (начиная с дозы облучения 250—400 Мрад) появляются, а затем по мере облучения растут полосы поглощения, относящиеся к карбонильным и гидроксильным группам.

Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности полосы 1720 см^{-1} (I) в зависимости от дозы облучения (D) в вакууме (1) и на воздухе (2)

Для устранения в процессе облучения влияния кислорода на полимерные пленки серию образцов облучали в вакууме.

На рис. 3 представлен график изменения интегральной интенсивности полосы 1720 см^{-1} в процентах в зависимости от дозы облучения; за 100% принимали интегральную интенсивность необлученной полосы поглощения. Как видно из рис. 3, интегральная интенсивность полосы поглощения, соответствующая карбонильным группам, возрастает с увеличением дозы облучения, однако изменения в вакууме несколько ниже, чем на воздухе.

Кроме того, было обнаружено, что в ИК-спектрах облученных на воздухе полимерных пленок ГМДС (рис. 4) полоса поглощения в области 1035 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям кремний-кислородных мостиков Si—O—Si, смещается в область более низких частот (1010 см^{-1}); интенсивность полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям в группах $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (845, 1255, 800 см^{-1}), становится меньшей, что свидетельствует об относительном

Диэлектрические свойства полимерных пленок ГМДС, ОМТС

| Вещество | Условия процесса полимеризации | | $C_{уд},$ $\text{nф}/\text{см}^2$ | $\text{tg } \delta$ | Толщина пленки, Å | ϵ |
|----------|--------------------------------|------------|--------------------------------------|---------------------|-------------------|----------------|
| | I, $\text{ма}/\text{см}^2$ | время, сек | | | | |
| ГМДС | 0,23 | 60 | 5250 | 0,006 | 5 690 \pm 400 | 3,48 \pm 0,2 |
| | 0,47 | 60 | 3150 | 0,007 | 10 500 \pm 400 | 3,75 \pm 0,2 |
| | 0,59 | 60 | 3180 | 0,007 | 11 150 \pm 300 | 4,00 \pm 0,2 |
| | 0,7 | 60 | 3400 | 0,0065 | 11 000 \pm 300 | 4,24 \pm 0,2 |
| | 0,94 | 15 | 6050 | 0,007 | 6 430 \pm 300 | 4,45 \pm 0,2 |
| | 0,94 | 45 | 3100 | 0,007 | 12 780 \pm 300 | 4,47 \pm 0,2 |
| | 0,94 | 60 | 2700 | 0,007 | 14 550 \pm 400 | 4,45 \pm 0,3 |
| ОМТС | 0,45 | 60 | 2425 | 0,005 | 14 800 \pm 300 | 4,07 \pm 0,3 |
| | 0,59 | 60 | 2200 | 0,005 | 17 600 \pm 800 | 4,38 \pm 0,2 |
| | 0,7 | 60 | 1950 | 0,005 | 20 200 \pm 350 | 4,46 \pm 0,3 |
| | 0,82 | 60 | 1775 | 0,005 | 23 000 \pm 330 | 4,6 \pm 0,3 |

Примечание. I — плотность тока разряда; $C_{уд}$ — удельная емкость; $\text{tg } \delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь; ϵ — диэлектрическая проницаемость.

уменьшении количества метильных групп и увеличении числа поперечных связей в полимере [4]. Относительное уменьшение количества метильных групп может свидетельствовать как об окислении полимера при облучении, так и об увеличении в нем числа поперечных связей [4].

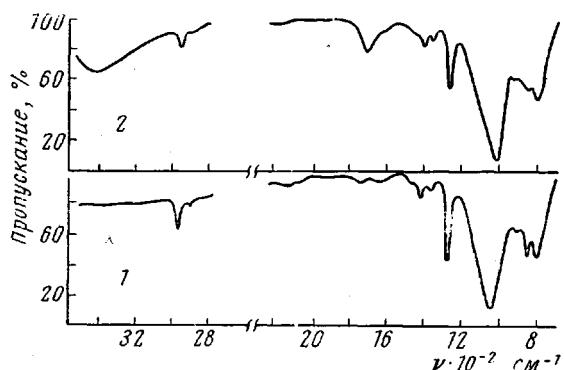


Рис. 4. ИК-спектры исходной пленки ГМДС (1) и пленки, облученной дозой 400 Мрад (2)

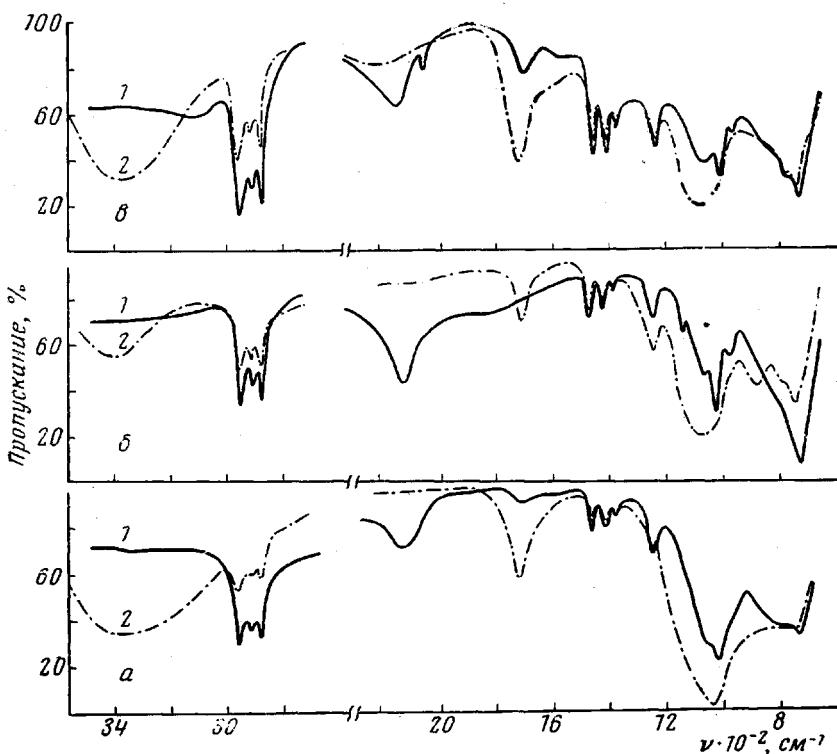


Рис. 5. ИК-спектры исходных полимерных пленок этил-(винил-, этинил-)силанов (1) и пленок, облученных дозой 400 Мрад (2): ТЭС (а); ТЭВС (б); ТЭЭС (в)

Исследование влияния γ -облучения на полимерные пленки этил-(винил-, этинил-)силанов также показало, что в ИК-спектрах полимерных пленок наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения в области $1720, 3400 \text{ см}^{-1}$, соответствующих карбонильным и гидроксильным группам (рис. 5).

Следует отметить, что увеличение дозы облучения до 400 Мрад сопровождается уменьшением интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным (симметричным, антисимметричным)

колебаниям групп CH_2 и CH_3 , а также исчезновением полосы поглощения, связанной с колебаниями связи $-\text{Si}-\text{H}-$ (2120 cm^{-1}), валентными колебаниями связи $\text{C}\equiv\text{CH}$ ($2034, 3292 \text{ cm}^{-1}$) (рис. 5, в, кривая 1), что указывает на происходящее при γ -облучении структурирование полимера.

Таким образом, на основании данных ИК-спектров можно предположить, что γ -облучение полимерных пленок приводит к окислению полимера, а возможно, и к его дополнительной спшивке вследствие отрыва атомов водорода и органических групп, в результате чего полимер приобретает более сплошную структуру.

Выводы

1. Изучена зависимость диэлектрических свойств тонких полисилоксановых пленок от условий процесса полимеризации и установлено, что диэлектрическая постоянная ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ не зависят от времени полимеризации; увеличение плотности тока разряда сопровождается увеличением диэлектрической проницаемости.

2. Обнаружено, что в области низких температур в полимерных пленках, полученных из метилсилоксанов, наблюдается релаксационный максимум $\tg \delta$. Показано, что добавка аргона в газовую fazу зоны разряда в процессе полимеризации приводит к смещению релаксационного максимума $\tg \delta$ в сторону более высоких температур.

3. Исследовано влияние длины цепи у исходных кремнийорганических соединений на температурную зависимость C и $\tg \delta$ полученных из них пленок. Показано, что с увеличением длины цепи происходит увеличение релаксационного максимума температурной зависимости C и $\tg \delta$.

4. Методом ИК-спектроскопии исследовано влияние γ -облучения на структуру ультратонких кремнийорганических полимерных пленок.

5. Обнаружено, что γ -облучение полимерных пленок дозой до 250 Mrad не приводит к заметным структурным изменениям в полимере; облучение дозой $250-400 \text{ Mrad}$ сопровождается относительным уменьшением количества метильных групп и появлением кислородсодержащих групп CO и OH .

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

Поступила в редакцию
20 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Ткачук, В. В. Бушин, В. М. Колотыркин, Н. П. Сметанкина, Высокомолек. соед., А9, 2017, 1967.
2. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
3. К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, Ж. техн. физики, 26, 1689, 1956.
4. Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., Б10, 24, 1968.

DIELECTRICAL PROPERTIES OF THIN SILICON ORGANIC FILMS AND THE INFLUENCE OF γ -RADIATION ON THEIR STRUCTURE

B. V. Tkachuk, L. V. Perova, V. M. Kolotyrkin

S u m m a r y

The dependence of the dielectrical properties of polysiloxane films on the polymerization conditions was studied. It was shown that ϵ and $\tg \delta$ are independent of the period of polymerization and by increasing the density of current discharge, the dielectrical permeability also increases. A study of the temperature dependence of capacitance and $\tg \delta$ showed that in the range of low temperatures polymeric films prepared from methylsiloxanes have a maximum relaxation value of $\tg \delta$. If the zone discharge is carried out in an argon atmosphere the relaxation maximum shifts to higher temperature values. By IR-spectroscopy the influence of γ -radiation on the structure of ultrathin ($0,5-2 \text{ mm}$) silicon organic polymer films, obtained from hexamethyldisiloxane and ethyl (vinyl, ethynyl) silanes having a general formula $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiR}$, where $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{C}=\text{CH}$) was studied on the surface of aluminium exposed to a glow discharge. It was shown that polymer films γ -irradiated up to doses of 250 Mrd do not undergo any structural changes. Doses of $250-400 \text{ Mrd}$ bring about extra cross-linking of macromolecules as the result of the breaking off of hydrogen atoms and organic groups, after which the polymer becomes more cross-linked.