

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 7

УДК 541.64 : 537.525

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК  
ИЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

*Б. В. Ткачук, Н. Я. Марусий, Е. П. Лайрс,  
Е. М. Маторин*

Получены тонкие (0,2–2 мкм) кремний-, германий- и оловоорганические полимерные пленки полимеризацией элементоорганических соединений (общая формула  $(\text{CH}_3)_x\tilde{\text{E}}\text{R}$ , где  $\tilde{\text{E}}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{R}=-\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{C}\equiv\text{CH}$ ) под действием тлеющего разряда. Изучены некоторые кинетические закономерности образования пленок, их структура и свойства.

Метод получения тонких полимерных пленок на твердых поверхностях под действием тлеющего разряда в присутствии разреженных паров органических соединений приобрел в последнее время большое практическое значение в качестве метода создания защитных покрытий с хорошими диэлектрическими свойствами [1].

Ранее [2–4] были получены тонкие (0,1–1 мкм) полимерные пленки на поверхности металла, диэлектрика и полупроводника полимеризацией кремнийорганических соединений под действием тлеющего разряда. Изучение структуры образующихся полимерных пленок показало, что в случае полимерных пленок, полученных из линейных силоксанов, полимер представляет собой полидиметилсилоксан с большим числом поперечных связей, образованных мостиками  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-$  и  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  [2]. Такие пленки отличались высокой стабильностью свойств в предельно широком температурном диапазоне (4,2–700° К) [5], отсутствием пор, повышенной адгезией к поверхности подложки, устойчивостью к действию ионизирующих излучений, а также хорошими диэлектрическими свойствами [6].

Данная работа посвящена изучению влияния центрального атома и непредельных связей (двойной и тройной) на процесс образования полимерных пленок из элементоорганических соединений группы IV (общая формула  $(\text{CH}_3)_x\tilde{\text{E}}\text{R}$ , где  $\tilde{\text{E}}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{R}=-\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{C}\equiv\text{CH}$ ) под действием тлеющего разряда и исследованию свойств полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Триметилвинилметан (ТМВМ) и триметилэтинилметан (ТМЭТМ), синтезированные по методике [7] реакциями 3,3-диметил-2-хлорбутена-1 с металлическим натрием в случае ТМВМ и едким калием – для ТМЭТМ, имели следующие характеристики: ТМВМ, т. кип. 42°,  $n_D^{20}$  1,3749,  $d_4^{20}$  0,6549; ТМЭТМ, т. кип. 38–39°,  $n_D^{20}$  1,3749,  $d_4^{20}$  0,6683.

Исходные кремний-, германий- и оловоорганические соединения, синтезированные с использованием реактивов Гриньяра по методикам [8–11], имели следующие характеристики: триметилвинилсилан (ТМВС) [8], т. кип. 55°,  $n_D^{25}$  1,3898,  $d_4^{25}$  0,6917; триметилэтинилсилан (ТМЭТС) [9], т. кип. 52–54°,  $n_D^{20}$  1,3892,  $d_4^{20}$  0,7055; триметилвинилгерман (ТМВГ) [10], т. кип. 70–71°,  $n_D^{20}$  1,4157,  $d_4^{20}$  0,9980; триметилитинилгерман (ТМЭТГ) [10], т. кип. 72–74°,  $n_D^{20}$  1,4180,  $d_4^{20}$  1,039; триметилвинилолово (ТМВО) [8], т. кип. 99–100°,  $n_D^{25}$  1,4543; триметилэтинилолово (ТМЭТО) [11], т. кип. 100–102°,  $n_D^{20}$  1,4626.

Полимерные пленки получали на поверхности алюминия полимеризацией паров исходных элементоорганических соединений в плазме тлеющего разряда по методике [2]. Условия проведения процесса полимеризации следующие: давление паров мономера в вакуумной камере 0,5 torr; напряжение на электродах 400–600 в; плотность тока на подложке 0,1–1 ма/см<sup>2</sup>; частота тока 1000 гц.

Запись ИК-спектров поглощения исходных соединений и полимерных пленок на их основе и изучение электрофизических свойств образованных полимерных пленок проводили по методике [12].

Электронно-микроскопические исследования полимерных пленок проводили на электронном микроскопе УЭВМ-100К при ускоряющем напряжении 100 кв и увеличении 15 000 раз.

Динамический термогравиметрический анализ проводили в вакууме ( $1 \cdot 10^{-4}$  torr) с использованием кварцевых весов Мак-Бена.

## Результаты и их обсуждение

При исследовании кинетики процесса образования полимерных пленок из элементоорганических соединений группы IV обнаружено, что толщина пленок, полученных в тлеющем разряде, возрастает пропорционально времени полимеризации.

Средняя величина скорости роста полимерных пленок увеличивается при замене центрального атома С на Si, Ge, Sn (рис. 1). Это, вероятно, обусловлено понижением энергии связей, вызванным последовательным уменьшением взаимодействия между заместителями у центрального атома вследствие увеличения массы и ковалентных радиусов этих атомов. С другой стороны, специфика электронного строения атомов Si, Ge, Sn в валентном состоянии, заключающаяся в наличии вакантных d-орбит в электронных оболочках, вызывает проявление электроноакцепторных свойств атомами Si, Ge, Sn, что в свою очередь приводит к увеличению электронной плотности на них [13] и ослаблению связей Э–(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Увеличение скорости роста полимерных пленок на основе этинильных производных Si, Ge, Sn по сравнению со скоростью роста полимерных пленок на основе винильных производных можно объяснить повышенным по отношению к винильной группе сродством к электрону тройной связи [14].

Для исследования механизма образования и структуры полимерных пленок были получены ИК-спектры мономеров и полимеров на их основе (рис. 2, 3). Видно, что влияние центрального атома, обусловленное уменьшением силового коэффициента связи Э–С и ростом массы атомов Э(C, Si, Ge, Sn), проявляется в понижении частот колебаний, связанных с группировкой Э–Alk(Alk=CH<sub>3</sub>) [15]. Так, для C–CH<sub>3</sub> частота лежит около 1368 см<sup>-1</sup>, для Si–CH<sub>3</sub> – при 1256 см<sup>-1</sup>, для Ge–CH<sub>3</sub> – при 1242 см<sup>-1</sup>, для Sn–CH<sub>3</sub> – при 1194 см<sup>-1</sup> (рис. 2, а–г).

Сопоставление ИК-спектров исходных мономеров со спектрами полимерных пленок, полученных на их основе, показало отсутствие полос поглощения, характеризующих различные типы колебаний связей в винильной и этинильной группах, что свидетельствует о разрушении двойной и тройной связи при полимеризации в тлеющем разряде. Следует отметить, что в спектре полимеров на основе ТМВМ, ТМЭТМ и ТМВС, ТМЭТС в области частот 1727–1731 и 1039–1015 см<sup>-1</sup> появляются четкие полосы, которые характеризуют валентные колебания связей CO и Si–O соответственно. Появление этих полос свидетельствует о присут-

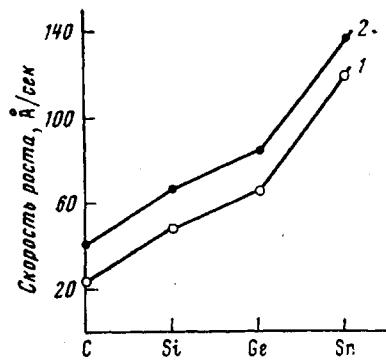


Рис. 1. Зависимость скорости образования полимерных пленок от природы центрального атома в элементоорганических соединениях для винильных (1) и этинильных соединений (2)

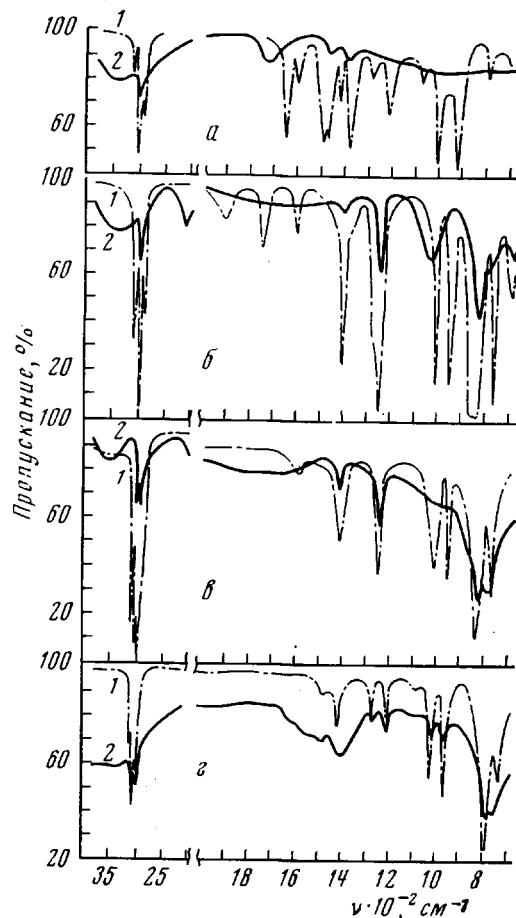


Рис. 2. ИК-спектры исходных элементоорганических соединений (1) и полимерных пленок на их основе (2) для ТМВМ (а); ТМВС (б); ТМВГ (в) и ТМВО (г)

ствии в пленках свободных радикалов [3], которые подвергаются окислению на воздухе [5]. Присутствие в спектре полимера на основе ТМВО полосы поглощения с частотой  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей неплоским колебаниям связи  $-\text{CH}=$ , возможно, обусловлено неполным разрушением двойной связи в оловоорганическом соединении при полимеризации в тлеющем разряде. Появление в спектре полимера на основе ТМЭТО (рис. 3) полос поглощения, характеризующих различные типы колебаний винильной группы ( $3050, 1610, 1400 \text{ см}^{-1}$ ), по-видимому, можно отнести за счет частичной полимеризации этинильной группы.

Следует отметить наличие в спектрах всех полимерных пленок широкой полосы в области  $3400 \text{ см}^{-1}$ , что может быть обусловлено присутствием в пленках влаги в результате адсорбции паров воды из атмосферы воздуха [5].

Таким образом, процесс полимеризации элементоорганических соединений группы IV под действием плазмы тлеющего разряда, очевидно, происходит за счет отрыва атомов водорода от метильных групп, разрушения непредельных функциональных связей и последующей полимеризации по свободившимся валентностям.

Данные химического анализа полимерных пленок (таблица) показали понижение значений отношения С:Н по сравнению с величинами этого отношения в мономерах, что указывает на возрастание разветвленности и ненасыщенности в полимерах. Видно также, что в результате полиме-

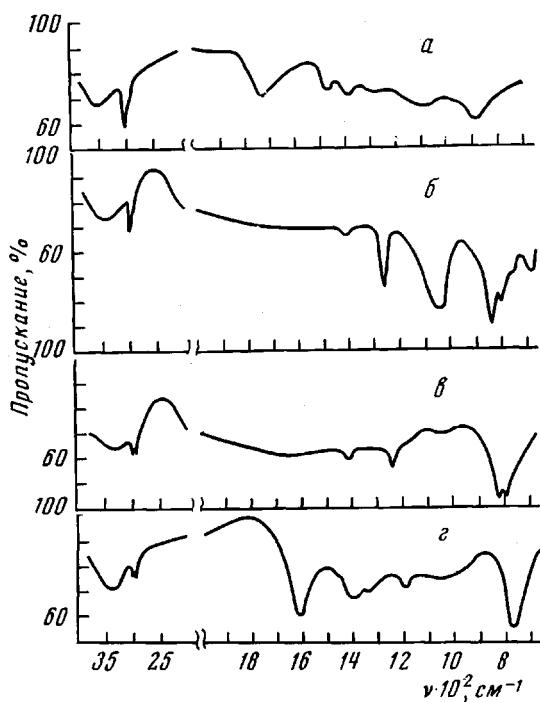
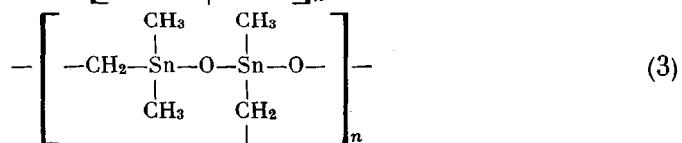
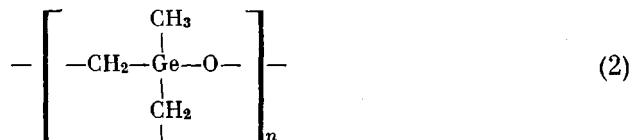
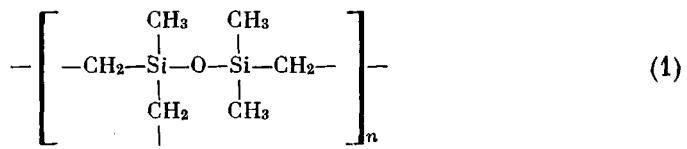


Рис. 3. ИК-спектры полимерных пленок из ТМЭТМ (a), ТМЭТС (b), ТМЭТГ (c) и ТМЭТО (d)

ризации в тлеющем разряде отношение Э:С для пленок на основе винильных соединений увеличивается вдвое, а для пленок из этинильных соединений — в 1,3–1,5 раза, что, возможно, указывает на общий механизм полимеризации. Обращает на себя внимание появление в полимерных пленках значительного количества кислорода и увеличение содержания его при замене Э=Si на Ge и Sn. Появление кислорода подтверждает возможность взаимодействия полимеров с атмосферой воздуха с присоединением кислорода и адсорбцией влаги поверхностью пленки.

Таким образом, основываясь на строении исходных мономеров, рассмотрев данные химического микроанализа полимерных пленок и ИК-спектры этих пленок, можно предположить возможные структуры звеньев элементоорганических полимеров, полученных из винильных соединений



(номера формул соответствуют номерам полимеров в таблице).

**Элементный состав и диэлектрические свойства полимерных пленок из винильных и этинильных соединений группы IV**

Поли- мер, №	Исходное соединение	Найдено, %				Э : С		С : Н		Брутто-формула	ε	tg δ · 10 <sup>-3</sup>	ρ · 10 <sup>-14</sup> , ом · см	E <sub>пр.</sub> · 10 <sup>-4</sup> , в/см
		С	Н	Э	О (по разности)	полимер	мономер	поли- мер	моно- мер					
1	TMBC	47,54	9,81	34,13	8,52	0,72	0,47	4,85	5	C <sub>3,25</sub> H <sub>8,04</sub> SiO <sub>0,43</sub>	2	5,8—6,5	3—4	3
2	TMBГ	24,13	5,33	58,73	13,81	2,35	1,21	4,53	5	C <sub>2,81</sub> H <sub>6,92</sub> GeO <sub>1,12</sub>	2	4,6—6,5	0,3—0,8	2
3	TMBO	17,26	3,99	60,05	12,70	3,8	2,0	4,32	5	C <sub>2,54</sub> H <sub>7,13</sub> SnO <sub>1,42</sub>	2,8—3,9	5,7—6,4	1	2
4	TMЭTC	44,42	7,80	31,66	16,12	0,715	0,47	5,70	6	C <sub>3,28</sub> H <sub>6,9</sub> SiO <sub>0,39</sub>	2,4	6,5—7	100—300	2
5	TMЭТГ	31,81	5,27	52,48	10,44	1,65	1,20	6,0	6	C <sub>3,66</sub> H <sub>7,28</sub> GeO <sub>0,91</sub>	2—3,3	6,6—7,7	50	1
6	ГМЭТО	20,12	4,23	52,9	22,75	2,60	1,97	4,75	6	C <sub>3,77</sub> H <sub>9,5</sub> SnO <sub>3,2</sub>	2,3—4	7—9	2—3	2

Представляло интерес изучить влияние строения полученных полимеров на термостабильность пленок и ее изменение при замене центрального атома Э=С на Si, Ge, Sn. При исследовании термостабильности полимерных пленок методом динамического термогравиметрического анализа (рис. 4) установлено, что термостойкость полимерных пленок убывает в ряду ТМЭТС>ТМЭТГ>ТМЭТО. Как и следовало ожидать, наиболее термостойким оказался полимер из ТМЭТС, так как по данным ИК-спектроскопии и химического анализа полимерные молекулы ТМЭТС состоят из цепочек  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ . Германийорганические соединения обра-

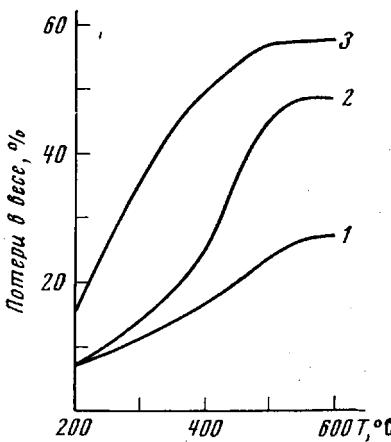


Рис. 4

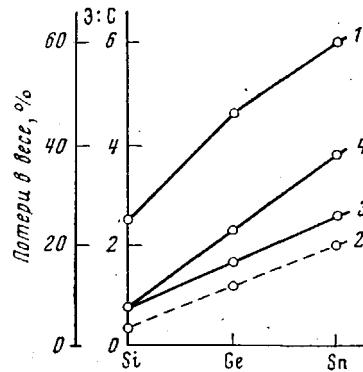


Рис. 5

Рис. 4. Термогравиметрические кривые элементоорганических полимерных пленок из ТМЭТС (1), ТМЭТГ (2) и ТМЭТО (3)

Рис. 5. Зависимость термостойкости полимерных пленок (1) от химического состава при отношении Э:С в мономерах (2), в полимерных пленках из винильных (3) и этинильных мономеров (4)

зуют полимеры, подобные полиорганосилоксанам [16], так как германий в группе IV периодической системы занимает место в той же подгруппе, что и кремний. Однако нагревание выше 300° приводит к их медленному разложению. Обнаруженное расположение полимеров по термостойкости иллюстрирует уменьшение энергии всех связей при замене центрального атома Э=С на Si, Ge, Sn.

Сопоставление данных по термостойкости полимерных пленок с химическим составом (рис. 5) показало, что несмотря на то, что содержание органических групп в полимерах после полимеризации уменьшается от ТМЭТС к ТМЭТО, термостойкость пленок уменьшается в том же порядке: ТМЭТС>ТМЭТГ>ТМЭТО. Это служит еще одним подтверждением доминирующего влияния центрального атома на свойства полученных полимерных пленок. Из рисунка видно также, что степень разрушения исходных этинильных мономеров под действием тлеющего разряда больше, чем разрушение мономеров с двойной связью. Среди мономеров с двойной и тройной связью степень разрушения исходных соединений возрастает от кремнийорганических к оловоорганическим соединениям. Эти закономерности хорошо согласуются с данными по кинетике образования полимерных пленок в тлеющем разряде (рис. 1).

При электронно-микроскопическом исследовании пленок, полученных в тлеющем разряде из ТМВС, ТМВГ и ТМВО, обнаружены как аморфная, так и кристаллическая фазы. При этом замечено, что на структуру полимерных пленок оказывают большое влияние условия образования их в тлеющем разряде. Так, полученные в «мягких» условиях (плотность тока 0,2 мА/см<sup>2</sup>) полимерные пленки содержат незначительное количество

кристаллической фазы, дисперсность которой невелика. Пленки, полученные в «жестких» условиях (плотность тока  $1 \text{ мА}/\text{см}^2$ ), дают дифракционную картину, подтверждающую наличие в пленках крупных кристаллов с достаточно совершенной структурой. В пленках, полученных из ТМВГ, при рентгенографическом исследовании зафиксированы отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям 2,60; 2,13 и 2,47 Å, которые, возможно, относятся к окисной фазе [17]. Эти данные, по всей вероятности, подтверждают предложенную нами структуру полимерных ячеек.

Из таблицы следует, что пленки обладают хорошими диэлектрическими свойствами. Видно, что с переходом от соединений кремния к пленкам на основе соединений германия и олова происходит некоторое

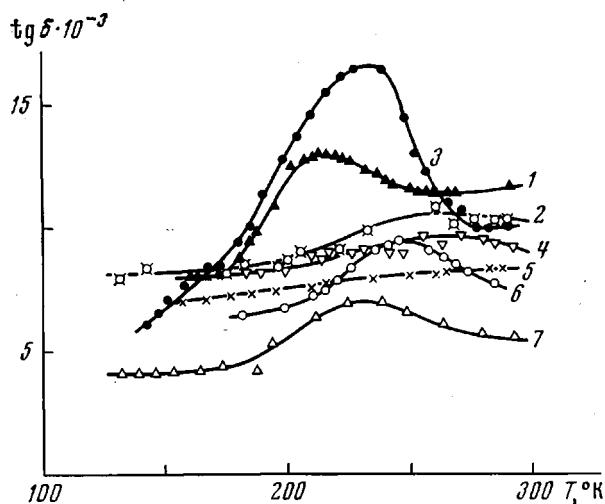


Рис. 6. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  для полимерных пленок из ТМЭТС (1), ТМЭТГ (2), ТМВМ (3), ТМВС (4), ТМЭТМ (5), ТМЭТО (6) и ТМВО (7)

увеличение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь и уменьшение удельного сопротивления полимеров. Это объясняется усилением металлических свойств элементов группы IV с переходом в пределах группы сверху вниз, а также последовательным уменьшением взаимодействия между органическими радикалами у атомов элементов с переходом от кремния к германию и олову.

Представляло интерес исследовать влияние наличия двойной или тройной связи в исходном соединении на электрофизические свойства осаждаемых пленок. Оказалось, что с точки зрения диэлектрических свойств существенной разницы между пленками, осажденными из соединений, отличающихся лишь наличием одной винильной или этинильной группы, нет. Это можно объяснить тем, что в процессе полимеризации пленок под действием тлеющего разряда в молекулах исходного мономера происходит почти полное раскрытие непредельных связей, при этом замена винильной группы в соединении на этинильную приводит лишь к увеличению скорости осаждения пленок, однако структура и свойства полимера при этом оказываются близкими.

При исследовании диэлектрической проницаемости полимерных пленок наблюдалось уменьшение ε при малых толщинах полимера, что может быть связано с увеличением пористости пленок.

Изучение стабильности диэлектрических свойств тонкопленочных структур алюминий — полимер — алюминий, в которых исследуемые пленки служили в качестве диэлектрика, показало, что при хранении

образцов на воздухе при комнатной температуре в течение первых 10 дней происходило увеличение емкости на 3–8% и тангенса угла диэлектрических потерь на 10–60%, затем характеристики стабилизировались. При этом с уменьшением толщины полимерной пленки относительное изменение указанных свойств возрастало.

Такие изменения свойств пленок связаны, как известно, с процессами старения, обусловленными наличием в полимере свободных радикалов, взаимодействием с атмосферой воздуха и поглощением паров воды [18].

Диэлектрические характеристики элементоорганических полимерных пленок исследованы также в области низких температур. Зависимость  $\text{tg } \delta$  пленок от температуры приведена на рис. 6, из которого видно, что при охлаждении диэлектрические потери во всех образцах уменьшались; при температурах 215–260° К наблюдались релаксационные максимумы  $\text{tg } \delta$ , обусловленные наличием в полимерах полярных групп. Температурный коэффициент емкости образцов составлял  $6 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$ .

Поступила в редакцию  
11 XII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Колотыркин, А. К. Цапук, А. Б. Гильман, Успехи химии, 36, 1380, 1967.
2. Б. В. Ткачук, В. В. Бушин, В. М. Колотыркин, Н. П. Сметанкина, Высокомолек. соед., A9, 2018, 1967.
3. Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин, Н. П. Сметанкина, Высокомолек. соед., A12, 1458, 1970.
4. Б. В. Ткачук, Е. А. Романенко, Н. Я. Марусий, Высокомолек. соед., A14, 935, 1972.
5. Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин, Г. Г. Кирей, Высокомолек. соед., A10, 585, 1968.
6. Б. В. Ткачук, Л. В. Перова, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., A13, 828, 1971.
7. L. Hatch, H. Weiss, T. Li, J. Organ. Chem., 26, 64, 1961.
8. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1491.
9. Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Ж. общ. химии, 36, 101, 1966.
10. С. Н. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Л. И. Тихонова, Докл. АН СССР, 172, 615, 1967.
11. W. Steingross, W. Zeil, J. Organomet. Chem., 6, 464, 1966.
12. Б. В. Ткачук, Н. Я. Марусий, Е. П. Лайре, Высокомолек. соед., A15, 2046, 1973.
13. И. В. Обреимов, Н. А. Чумаевский, Ж. структ. химии, 5, 137, 1964.
14. А. И. Киприанов, Введение в электронную теорию органических соединений, «Наукова думка», 1965.
15. Н. А. Чумаевский, Успехи химии, 32, 1152, 1963.
16. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
17. С. С. Горелик, С. А. Расторгуев, Ю. А. Скаков, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, «Металлургия», 1970.
18. Л. С. Тузов, В. М. Колотыркин, Н. Н. Туниский, Высокомолек. соед., A12, 849, 1970.