

**ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК
ПОЛИФТАЛОЦИАНИНА ТЕРМИЧЕСКИМ НАПЫЛЕНИЕМ
В ВАКУУМЕ**

Лауре Е. П., Ткачук Б. В.

Известно, что для получения тонких полимерных пленок широко используется метод термического напыления полимера в вакууме [1]. Сущность метода состоит в том, что при нагревании полимерное вещество де-структирует и переходит в парообразное состояние, пары конденсируются и полимеризуются на подложке, имеющей более низкую температуру, чем в зоне испарения. В работах [2, 3] получены пленки ПЭ, ПТФЭ, поликарбоамида, изучены некоторые кинетические закономерности их образования и структура. Однако несмотря на очевидную перспективность практического использования, вопросы механизма образования и создания специальных тонкопленочных полимерных материалов на основе сложных органических соединений изучены недостаточно.

В данной работе исследовали тонкие полимерные пленки, полученные термическим испарением безметаллического полифталоцианина (ПФЦ) в вакууме. Изучены некоторые закономерности образования полимерных пленок ПФЦ, исследованы их структура и электрофизические свойства.

Тонкие полимерные пленки получали на установке вакуумного напыления УВН-2М-1 путем резистивного или электронно-лучевого испарения ПФЦ из специальных испарителей с крышками в виде двух молибденовых сеток (с диаметром отверстия 1 мм), смещенных друг относительно друга; такая конструкция испарителей предотвращала появление макродефектов в образующейся пленке. Было установлено, что эффективное испарение ПФЦ и осаждение полимерной пленки на подложку происходит при температуре испарителя 1220–1250 К, при скорости нагревания 200 град/мин, контроль температуры осуществлялся при помощи термопары. В качестве подложек использовали ситалл СТ50-1. Для изучения электрофизических свойств полученных пленок в едином вакуумном цикле изготавливали конденсаторные структуры Al – полимер – Al, толщина полимерной пленки при этом составляла 300 нм. Для исследования диэлектрических характеристик образцов (емкость $\operatorname{tg} \delta$) применяли мост переменного тока Р5010 ($f=1$ кГц); низкотемпературные эксперименты проводили в вакууме в специальном криостате [4].

В процессе низкотемпературных исследований рассматривали влияние полученных пленок ПФЦ на сопротивление тонкопленочных структур сверхпроводник – диэлектрик – сверхпроводник. С этой целью в едином вакуумном цикле изготавливали структуры Pb – полимер – Pb и Pb-Pb (толщины пленок свинца и полимера определяли по скорости напыления, они составляли 10 и 5 нм соответственно).

Больтамперные характеристики структур снимали на приборе Ф116.

Для изучения спектральных характеристик исходного ПФЦ и полученных пленок использовали стандартную методику и применяли следующие приборы: источник света ДКСШ-100, монохроматор ДМР-4, фотоприемник ФЭУ-18; в качестве подложек и образца сравнения использовали кварцевые пластины. Спектры поглощения растворов исследовали на спектрофотометре СФ-4А, для этого приготавливали 0,01%-ные растворы вещества в 17 моль/л H_2SO_4 . Использовали кварцевые кюветы с толщиной стенок 1 мм, в канал сравнения помещали аналогичную кювету с раствором H_2SO_4 , концентрацией 17 моль/л.

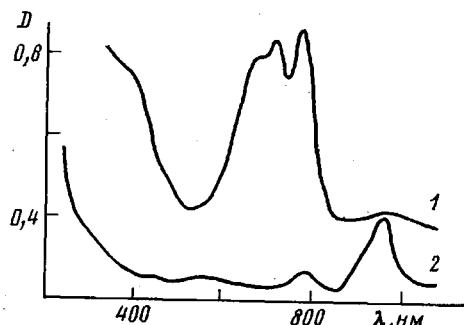


Рис. 1. Спектры поглощения исходного ПФЦ (1) и полимерной пленки на его основе (2)

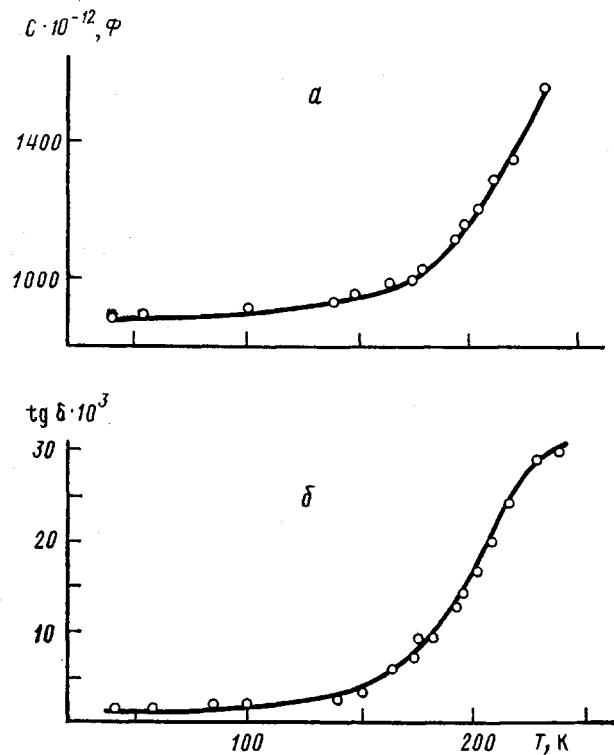


Рис. 2. Зависимость емкости C (*a*) и $\text{tg } \delta$ (*b*) пленок от температуры:

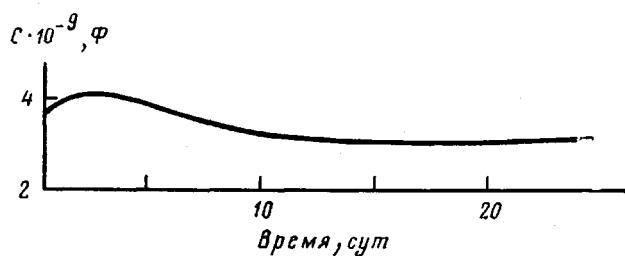


Рис. 3. Зависимость емкости структур $\text{Al} - \text{полимер} - \text{Al}$ от времени хранения на воздухе

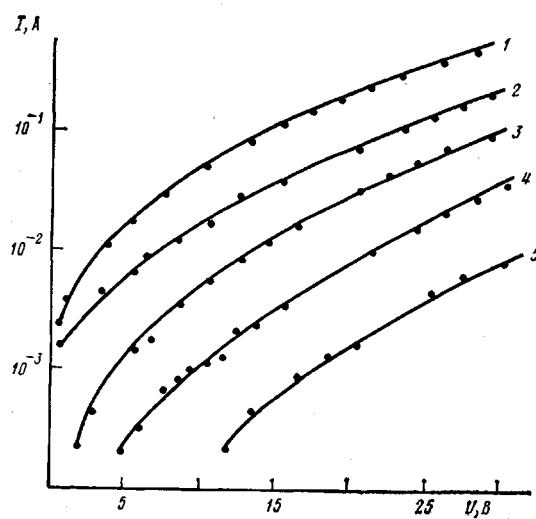


Рис. 4. Вольтамперные характеристики образцов при температурах 296 (1), 230 (2), 190 (3), 130 (4), 78 К (5)

При изучении структуры образцов методами спектроскопии были установлены некоторые особенности строения исходного ПФЦ и полученных на его основе полимерных пленок (рис. 1).

Для ПФЦ характерна сложная форма спектра поглощения с интенсивной полосой в области 500–800 нм. Как известно, поглощение в этой области свидетельствует о наличии в системе ненасыщенных связей, что соответствует строению исходных молекул ПФЦ.

Другой вид имеет спектр полученных полимерных пленок. Поглощение в видимой и близкой к ультрафиолетовой части спектра, характерное для ПФЦ, в спектре пленки отсутствует. Это свидетельствует о том, что в процессе полимеризации пленки участвуют непредельные связи, которые при этом полностью насыщаются. По-видимому, в процессе нагревания и испарения происходит глубокая деструкция молекул исходного ПФЦ с последующей поверхностной полимеризацией осколков и фрагментов молекулярной цепи и насыщением непредельных связей. В результате такого механизма полимеризации образуется пленка полимера, структура которого не соответствует строению исходного соединения.

Такой вывод подтверждается и результатами исследования электрофизических свойств полученных пленок. В отличие от исходного ПФЦ, являющегося полупроводником, полимерные пленки обладали диэлектрическими свойствами. Так, для них характерны значения $\epsilon \approx 5-6$ и $\operatorname{tg} \delta \approx 10^{-2}-10^{-3}$.

Температурная зависимость емкости и $\operatorname{tg} \delta$ образцов приведены на рис. 2. Видно, что при понижении температуры в диапазоне 300–30 К происходит значительное (на порядок) уменьшение $\operatorname{tg} \delta$ пленок; емкость образцов при этом также уменьшается.

Зависимость емкости образцов от времени хранения при нормальных условиях приведена на рис. 3. Из графика видно, что в течение первых 10 суток после получения образцов наблюдается изменение их диэлектрических характеристик, после чего свойства пленок стабилизируются. Аналогичное изменение емкости и потеря со временем наблюдается для тонких полимерных пленок, полученных под действием электронно-ионной бомбардировки. Это объясняется реакциями долгоживущих свободных радикалов, образующихся в процессе деструкции исходных молекул и образования полимерной пленки, а также поглощением полимером атмосферной влаги [5–7].

Типичные вольтамперные характеристики структур Al – полимер – Al представлены на рис. 4. Проведенный анализ вида вольтамперных характеристик позволяет заключить, что в зависимости от величины приложенного напряжения изменяется механизм электропроводности пленок, который при этом преобладает. При напряжениях до 10–15 В наблюдается зависимость $\lg I(\lg U)$, характерная для токов, ограниченных пространственным зарядом; при более высоких напряжениях характер вольтамперных характеристик свидетельствует о преобладании переноса носителей заряда по механизму Френкеля – Пула или Шоттки.

Известно, что тонкие полимерные пленки сохраняют высокие эксплуатационные свойства при низких температурах, вследствие чего их используют в качестве изоляционных слоев и защитных покрытий в криогенной электронике [1].

Испытания показали, что полученные пленки ПФЦ также выдержива-

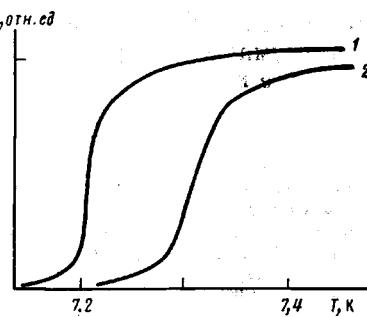


Рис. 5. Зависимость изменения сопротивления от температуры для структур Pb–Pb (1) и Pb – полимер – Pb (2)

ют многократное термоциклирование в диапазоне температур 300–4,2К без изменения диэлектрических характеристик.

Типичная зависимость сопротивления образцов от температуры представлена на рис. 5. Из данных следует, что в тонкопленочной структуре Pb – полимер – Pb критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c сохраняется на ~0,1К выше, чем в структуре Pb – Pb. Наблюдаемое увеличение T_c сопоставимо с результатами, полученными при использовании в сэндвичевых структурах других диэлектриков, в частности SiO, SiO₂, Al₂O₃, и, по-видимому, обусловлено изменением фононного спектра в подобных структурах [8, 9].

Таким образом, в результате проведенных исследований методом термического напыления ПФЦ в вакууме получены тонкие полимерные пленки, изучены некоторые особенности их строения и диэлектрические характеристики в широком диапазоне температур. Показано, что в результате вакуумного испарения ПФЦ образуются пленки, отличающиеся по структуре и электрофизическими свойствам от исходного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ткачук Б. В., Колотыркин В. М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977, с. 79.
2. Красовский А. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: НИИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1968, 119 с.
3. Слонимский Г. Л., Белый В. А., Красовский А. М. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 4, с. 235.
4. Ткачук Б. В., Кобцев Ю. Д., Лаурс Е. П., Михальченко В. И., Перова Л. В. Расширение интервала рабочих температур полупроводниковых приборов. Киев: Вища школа, 1975, с. 140.
5. Ткачук Б. В., Марусий Н. Я., Лаурс Е. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2046.
6. Тузов Л. С., Ткачук Б. В., Колотыркин В. М. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 6, с. 447.
7. Ткачук Б. В., Марусий Н. Я., Лаурс Е. П., Маторин Е. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1604.
8. Strongin M. N., Kammerer O. F., Danglass D. H., Cohen M. H. Phys. Rev. Letters, 1967, v. 19, № 3, p. 121.
9. Cohen M. H., Danglass D. H. Phys. Rev. Letters, 1967, v. 19, № 3, p. 118.

Поступила в редакцию
30.IX.1980

УДК 541(64+24)

ОБ ИНКРЕМЕНТАХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ПОЛИ-(АРИЛАТ-АРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДНЫХ) БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Дубровина Л. В., Пономарева М. А., Павлова С.-С. А.

Измерены инкременты показателей преломления и ММ олигомеров (олигоарилата и олигоариленсульфоноксида), блок-сополимеров на их основе, гомополимеров и смесей олигомеров и гомополимеров.

Показано отсутствие зависимости инкрементов показателей преломления от ММ образцов, а также отсутствие аддитивности инкрементов показателей преломления от состава блок-сополимеров.

В работе были исследованы поли-(арилат-ариленсульфоноксидные) блок-сополимеры состава 1 : 1, которые были получены тремя способами [1]: 1) поликонденсацией олигомерных компонентов с различными концевыми группами: олигоарилата на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и 3,3-бис-(4-оксифенил)фталида с концевыми хлорангидридными группами (ПА-10) и олигоариленсульфоноксида с конце-