

К. А. Маилян, А. В. Пебалк, Л. Б. Горбачева,
М. А. Севостьянов, И. Е. Кардаш

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА НА АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

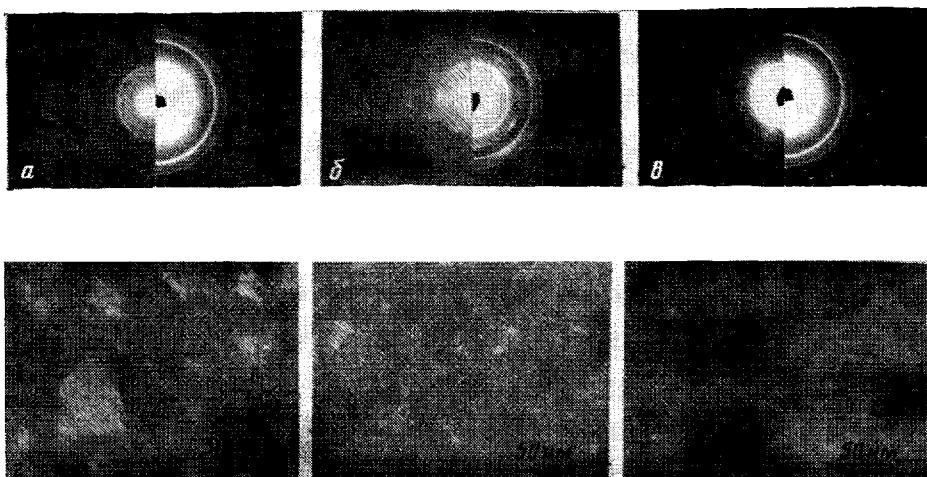
Проведено электронно-микроскопическое исследование формирования пленок поли-*n*-ксилилена толщиной $<3000 \text{ \AA}$ на подложках NaCl и аморфном углероде. Полученные в диапазоне от $+30$ до -30° как на аморфной, так и на кристаллической подложке пленки поли-*n*-ксилилена имеют поликристаллическую структуру, соответствующую α -форме; на кристаллической подложке возможно образование эпитаксиальных пленок полимера. В интервале температур $-100\ldots-130^\circ$ обнаружен новый полиморфный переход с образованием не описанной ранее структуры поли-*n*-ксилилена.

Поли-*n*-ксилиленовые (ППК) покрытия, полученные пиролитической полимеризацией циклического ди-*n*-ксилилена из газовой фазы представляют большой практический интерес благодаря их хорошим диэлектрическим, оптическим и механическим свойствам. Возможность варьирования их толщины от нескольких десятков ангстрем до нескольких десятков микрон и хорошая сплошность делает эти покрытия особенно интересными для различных областей микроэлектроники [1]. В соответствии с рентгенографическими данными [2, 3] ППК является поликристаллическим материалом. Формирование его кристаллической структуры определяется температурой подложки, на которой образуется покрытие, т. е. соотношением скоростей процессов полимеризации и кристаллизации [4]. При комнатной температуре подложки образуется α -форма ППК, при температуре жидкого азота β -форма; переход α - в β -форму происходит при отжиге ППК в интервале $220\ldots260^\circ$.

В последние годы изучение структуры ППК получило дальнейшее развитие [5, 6]. Методами ДСК и ДТА более подробно исследованы его фазовые переходы и проведена переоценка представлений о температурной области стеклования ППК [5]. Установлено заметное влияние скорости подачи мономера и температуры подложки на соотношение α - и β -форм ППК [6]. Вместе с тем вопросы механизма зарождения и роста пленок ППК, образующихся на ранних стадиях их формирования, не изучены. Эти вопросы могут быть решены при изучении тонких слоев ППК, исследования которых в литературе практически отсутствуют. В связи с этим нами проведено электронно-микроскопическое изучение слоев ППК толщиной $<3000 \text{ \AA}$, полученных на подложках NaCl и аморфном углероде при температурах от $+30^\circ$ до -30° . Кроме того, изучен полиморфизм ППК, обнаруженный при уменьшении температуры образца ППК от комнатной до -150° .

ППК получали пиролитической полимеризацией циклического ди-*n*-ксилилена ($T_{\text{пл}}=285\ldots286^\circ$) в вакууме ($\sim 5\cdot10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$) на подложках при $30, 15, 0, -15, -30$ и -196° . Температура пиролиза 650° , температура испарения 120° . В качестве подложек использовали аморфные углеродные пленки, нанесенные на медные сетки, и монокристаллы хлорида натрия. Электронно-микроскопические и электронографические исследования проводили на приборе JEM-100 CX в просвечивающем и растровом режимах в интервале температур от комнатной до -150° .

Исследование показало, что полученные в интервале температур от $+30$ до -30° пленки ППК имеют поликристаллическую структуру, соответствующую α -форме. Все электронограммы (измерены при 25°) характеризуются практически одинаковыми межплоскостными расстояниями d . Такая картина наблюдалась как на аморфной (углеродной), так и на кри-



Электронограммы (*a–в*) и микроструктура (*г–е*) ППК, полученного на разных подложках при 30° и исследованного при различных температурах. *а*: углеродная подложка, α -форма ППК (25° – слева, -150° – справа); *б*: подложка NaCl, α -форма ППК (25° – слева, -150° – справа); *в* – углеродная подложка, β -форма ППК (25° – слева, -150° – справа); *г* – углеродная подложка, α -форма ППК при 25° ; *д* – углеродная подложка, β -форма ППК при 25° ; *е* – углеродная подложка, неизвестная форма ППК при -150°

сталлической (моноцикристалл NaCl) подложках. В зависимости от температуры подложки были получены следующие значения межплоскостных расстояний: при 30° $d=5,31; 3,90; 2,85$ и $2,48 \text{ \AA}$; при 15° $d=5,60; 4,10; 2,92$ и $2,34 \text{ \AA}$; при 0° $d=5,61; 4,30; 3,09$ и $2,35 \text{ \AA}$; при -15° $d=5,48; 4,02; 2,93$ и $2,52 \text{ \AA}$; при -30° $d=5,49; 4,05; 2,83$ и $2,23 \text{ \AA}$.

Как видно, варьирование температуры подложки не приводит к существенному изменению межплоскостных расстояний, т. е. размеры элементарной ячейки ППК в изученном температурном интервале мало зависят от температуры подложки, являющейся одним из кинетических параметров процесса пиролитической полимеризации ППК из газовой фазы.

В условиях получения ППК при температуре углеродной подложки -196° образуется полностью аморфный полимер. Его электронограмма характеризуется только аморфным гало. Согласно данным работы [7], при температуре подложки -196° образуется полимер, имеющий кристаллическую структуру β -формы. Такое несоответствие может быть связано с различной толщиной исследованных образцов. В нашем случае толщина пленки составляла $\sim 1000 \text{ \AA}$. Возможно, что по мере увеличения толщины образца упорядоченность кристаллической структуры может возрастать. При большой толщине ($\sim 50 \text{ мкм}$) в условиях осаждения ППК при -196° нами также наблюдалось образование структуры β -формы. Это было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа пленки ППК, образованной на поверхности ловушки, охлаждаемой жидким азотом.

Исследование влияния типа подложки на структуру образующегося ППК показало, что в интервале температур от $+30^\circ$ до -30° на аморфной подложке получаются поликристаллические пленки ППК в α -форме (рисунок, *а*). На моноцикристаллической подложке NaCl наблюдался ориентированный (псевдоэпитаксиальный) рост полимерной пленки: на электронограммах на кольцах располагались хорошо выраженные точечные рефлексы (рисунок, *б*).

Интересные результаты были получены при изучении поведения образцов пленок ППК в интервале температур от 25° до -150° . При пони-

Межплоскостные расстояния α в ППК * при различных температурах

Величина d (\AA) в ППК на углеродной подложке при температуре измерения				
25° (α -форма)	25° (β -форма)	-95° (α -форма)	-115° (смесь α - и неизвестной формой)	-135° (неизвестная форма)
5,31	6,61	5,31	5,31	
3,90	5,53	4,05	4,05	
2,85	5,15	2,75	3,62	3,62
2,48	4,50	2,10	2,75	
	4,12		2,24	2,24
	3,62		2,10	
	3,44		1,88	1,88
	3,13		1,52	1,52
			1,43	1,43
			1,27	1,27
			1,19	1,19
			1,10	1,10
			1,05	1,05

Примечание. Межплоскостные расстояния в ППК (α -форма) на подложке NaCl при 25° составляют 5,17; 3,94; 2,78 и 2,33.

* Пленки толщиной 500—700 \AA получены при температуре подложки 30° .

жении температуры образца (от комнатной и ниже) для полимеров, полученных как на аморфной, так и на кристаллической подложках, происходило изменение межплоскостных расстояний. В температурном интервале $-100\dots-130^\circ$ наблюдали структурный переход из α -формы в ранее неизвестную структуру, на что указывает появление новых четких рефлексов (таблица; рисунок, *a*). Наблюдаемый переход являлся обратимым: при повышении температуры от -130° до комнатной новые рефлексы исчезали и появлялись рефлексы α -формы.

Представляло интерес установить возможность подобного перехода и для β -структурной формы ППК. По известной методике [4] была получена пленка ППК, поликристаллическая структура которой соответствовала β -форме: пленку ППК, осажденную на аморфной подложке при 30° , отжигали в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) при 250° в течение 0,5 ч. Затем пленку охлаждали до -150° , при этом кольцевые рефлексы, характеризующие β -структурную исчезали, и появлялись новые рефлексы неизвестной структуры, аналогичные для охлажденного образца в α -форме (рисунок, *в*).

При охлаждении до -150° аморфного образца, полученного на подложке при температуре жидкого азота, также происходила кристаллизация с образованием новой, неизвестной структуры ППК.

Как уже отмечалось, ППК, полученный на подложке NaCl , характеризовался наличием текстуры. Охлаждение пленок до -150° не приводило к полному исчезновению рефлексов текстуры, напротив, наряду с ней появлялась новая кристаллическая структура со своими межплоскостными расстояниями, равными приведенным в таблице межплоскостным расстояниям неизвестной структуры (рисунок, *б*). В то же время охлаждение пленки, полученной на аморфной подложке, до -150° способствовало образованию новой кристаллической структуры при полном исчезновении первоначальной α -формы. Возможно, что для пленки, полученной на монокристалле NaCl , ориентированная область полимера при охлаждении оставалась неизменной, тогда как поликристаллическая область переходила в новую структурную форму.

При охлаждении образцов ППК до -150° изменялась и поверхность полимеров: увеличивалась контрастность снимков, полученных при съемке в режимах на просвет и сканировании (рисунок, *г—е*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кардаш И. Е., Пебалк А. В., Праведников А. Н. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 19. М., 1984. С. 66.
2. Brown C. J., Farthing A. C. // J. Chem. Soc. 1953. Р. 3270.
3. Kubo S., Wunderlich B. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 12. Р. 4565.
4. Kubo S., Wunderlich B. // J. Polymer Sci. A-2. 1972. V. 10. № 10. Р. 1949.
5. Kirkpatrick D. E., Wunderlich B. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 12. S. 2595.
6. Surendran G., Gazicki M., James W. J., Yasuda H. // J. Polymer Sci. A-1. 1987. V. 25. № 6. Р. 1481.
7. Kubo S., Wunderlich B. // Makromolek. Chem. 1972. B. 157. S. 299.

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

Поступила в редакцию
4.11.88

УДК 541.64:539.3

В. Н. Шогенов, Г. В. Козлов, А. К. Микитаев

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ УПРУГОСТИ

Проведены испытания по квазистатическому растяжению пленочных образцов серии жесткоцепных полимеров. Для указанных полимеров обнаружена линейная зависимость модуля упругости от энергии межмолекулярного взаимодействия. Соответствующая пределу пропорциональности деформация является функцией жесткости макромолекул полимера и однозначно определяется степенью ангармонизма межмолекулярных связей, характеризуемой с помощью параметра Грюнайзена. Величина предела пропорциональности контролируется как энергией когезии недеформированного полимера, так и величиной параметра Грюнайзена, характеризующей ослабление межмолекулярного взаимодействия в процессе деформирования.

Прогнозирование механических свойств твердых полимеров позволяет проводить синтез полимеров с заранее обусловленными свойствами, т. е. реализовать молекулярное проектирование полимеров (по терминологии Вилльбоуна [1]).

Зависимость деформации ε от напряжения σ можно разделить на несколько участков, характеризующих различные стадии процесса деформирования. Начальная линейная область соответствует деформации, которая подчиняется закону Гука [2]. Эту область можно описать с помощью трех параметров: модуля упругости E , предела пропорциональности σ_{pr} и соответствующей σ_{pr} деформации ε_{pr} . Цель настоящей работы — попытаться оценить эти параметры на основании сравнительных исследований механических свойств жесткоцепных полимеров.

Использовали 15 аморфных полимеров с температурами стеклования в интервале 423–650 К.

