

УДК 541.64:547.1'128

© 1990 г. Л. Ф. Комолова, В. В. Киреев, И. В. Разумовская,
Ю. Л. Чичагова, Н. Ф. Шевцова, М. А. Эрян

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ОЛИГО- И ПОЛИМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНАХ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Методами динамического ТГА и ДТА, а также рентгеновской фотоэлектронной и оже-спектроскопии установлено, что термоокислительная деструкция олиго- и полиметилсилесквиоксанов в гомогенных условиях (порошок), связанная с превращениями метильных радикалов, протекает в интервале 300–600° и имеет двустадийный характер, обусловленный реакциями на поверхности и в объеме. Для гетерогенных систем подложка – пленка полимера термические превращения в объеме происходят при более высоких температурах и начинаются на границе раздела полимер – подложка. Это обусловлено как тормозящим диффузию кислорода влиянием образовавшегося в наружной поверхности полиметилсилесквиоксановой пленки слоя оксида кремния, так и активирующим влиянием подложки. Энергия активации термического превращения метильных радикалов в объеме пленки полимера составляет 290 кДж/моль, а на границе подложка – полимер в 2–3 раза меньше.

Кремнийорганические полимеры обладают повышенной термостойкостью, причем наиболее термостабильными являются полиметилсилесквиоксаны ($\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$)_n, особенностью которых является их способность при термоокислительной деструкции превращаться в продукт, близкий по свойствам к аморфному диоксиду кремния. Термоокислительную деструкцию олиго-(ОМССО) и полиметилсилесквиоксанов (ПМССО) изучали главным образом в гомогенных образцах с развитой поверхностью в виде порошков и свободных пленок [1–3]. В настоящей работе исследованы термические превращения и структурирование гомогенных (объемных) и гетерогенных (пленки на подложках) образцов ОМССО и ПМССО [4].

Структурные превращения объемных образцов ОМССО и ПМССО в широком температурном интервале (20–800°) исследовали методом дериватографии на установке «Q-дериватограф» производства ВНР. Материалы испытывали в динамическом режиме со скоростью нагревания 5 К/мин; исследовали объемные образцы в виде порошка практически одинаковой дисперсности и массой 0,1 г. В качестве инертного вещества использовали Al_2O_3 , прокаленный при 1000°. Вещество нагревали в открытых тиглях на воздухе.

Изучение физико-химических превращений в ОМССО показывает, что для этого материала характерно наличие нескольких областей превращений с тепловыми эффектами различного знака и общей потерей веса около 20% (рис. 1, а).

На кривых ДТА (рис. 1) на начальной стадии нагревания (80°) образцов ОМССО наблюдается незначительный эндопик, сопровождающийся потерей в весе ~1,5–2,5% (рис. 1). Теплопоглощение и температурное положение этого превращения позволяют связать его с удалением адсорбированной и структурной воды, образующейся в образце в результате реакции поликонденсации.

Несколько областей сравнительно слабого тепловыделения наблюдаются в интервале температур 100–300°; перегибы на кривых ТГА (рис. 1) обусловлены взаимодействием гидроксильных групп, расположенных в различных структурных фрагментах и, возможно, связаны с удалением па-

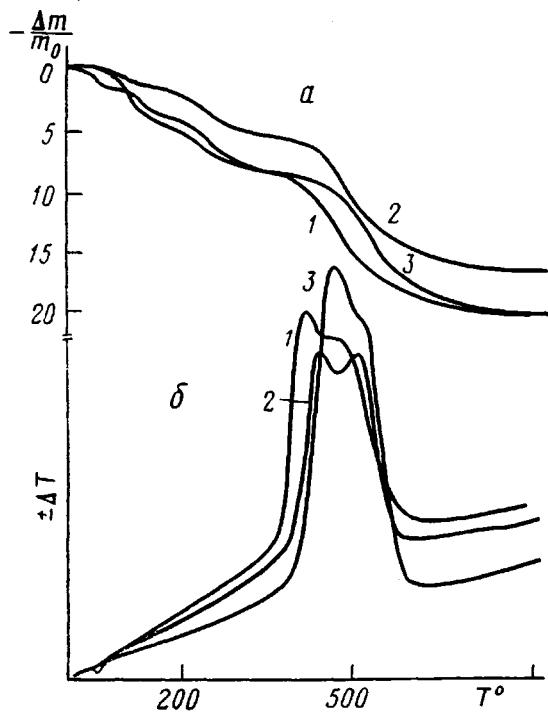


Рис. 1. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) ОМССО с $M=800$ (1), 1000 (2) и 1400 (3)

ров растворителя при нагревании ОМССО и газообразных продуктов частичного окисления поверхностных метильных групп. Это подтверждают приведенные ниже данные оже-анализа. Суммарная потеря в весе всех рассмотренных превращений составляет 10% от начального веса образца.

Основным процессом, сопровождающимся интенсивным тепловыделением и ограниченным температурной областью 350–580°, является термоокислительное превращение метильных радикалов. Кривая ДТА в этом интервале имеет дуплетную структуру (рис. 1, б), отражающую сложный характер протекания химических реакций в объеме и на поверхности образца.

Увеличение молекулярной массы ОМССО смещает начало превращения в область более высоких температур, повышая температуры максимальных скоростей реакций и каждой стадии процесса (рис. 1, б), что свидетельствует о влиянии размера полимерной молекулы и связанных с ней особенностей пространственной структуры материала на кинетику термоокислительной деструкции в ОМССО. Образование новой химической структуры при данной скорости нагревания заканчивается практически одновременно для олигомеров различных фракций ($M_n \approx 860-1400$).

Потери в весе в рассматриваемом процессе составляют ~10% (независимо от начальной молекулярной массы олигомера), что указывает на практически равное содержание метильных радикалов в исходных ОМССО и о формировании поперечных связей через кислород при окислении метильных радикалов.

Образовавшаяся при окислении органических радикалов у атома кремния структура стабильна до 800°. Некоторое понижение массы образца в этой температурной области является результатом выделения газообразных продуктов термодеструкции.

Для исследования методом оже-спектроскопии (ЭОС) пленки наносили центрифугированием при скорости вращения 3000 об/мин на подложку из 3%-ного раствора олигомеров в бутаноле с теми же молекулярными массами, что и выше. Термическую и термоокислительную деструкцию проводили в интервале температур 200–850°; в качестве подложек использовали пластины кремния марки КДБ-10, ориентированные в плоскости (100); поверхность пластин перед нанесением пленок обраба-

тывали по стандартной технологии, которая давала гидрофильтрующую поверхность. Анализ образцов осуществляли на стандартном Оже/ЭСХА-спектрометре PHI-551. Распределение элементов по глубине исследовали методом ЭОС в сочетании с послойным травлением ионами Ar⁺. Оже-спектры регистрировали в режиме dN/dE при ускоряющем напряжении 3 кВ и плотности тока пучка не выше $3 \cdot 10^{-3}$ А/см². Травление ионами Ar⁺ проводили в циклическом режиме при $E_i=1-2$ кВ и $j_i=6 \cdot 10^{-6}$ А/см² растром 7×7. Точность определения максимума спектральной линии ±0,2 эВ, спектральное разрешение ±1 эВ.

Результаты ЭОС корректировали на электронно-стимулированные эффекты методом экстраполяции к нулевой дозе облучения [5].

На рис. 2 приведено распределение концентрации основных элементов в системе ПМССО – Si при различных температурах и $L_{2,3}VV$ оже-спектры Si на поверхности пленок ПМССО и в глубине. Пленки ПМССО имели гладкую поверхность без микропор и микротрещин, топография поверхности не претерпевает изменений в процессе термоокислительной деструкции. На профилях распределения концентраций основных компонентов выделяются три области: поверхностный слой I с измененным составом за счет адсорбции углерода и кислорода на поверхности, собственно пленка II и переходная область III между пленкой и подложкой.

Вплоть до температуры 550° пленка полимера стабильна, концентрация углерода постоянна по толщине пленки ($C/Si=1,2$ по данным оже-анализа). Сравнение формы и положения $L_{2,3}VV$ оже-пиков кремния на поверхности и в объеме пленки (рис. 2) показало, что полимер на поверхности окислен до SiO₂ уже при термообработке на воздухе при 250° (кинетическая энергия $L_{2,3}VV$ оже-пика Si равна ~76 эВ). В объеме же пленки вплоть до 550° $L_{2,3}VV$ оже-пик сохраняет форму и положение (~81 эВ), характерные для полимера (рис. 2). Толщина слоя оксида на поверхности полимерной пленки изменяется от ~40 до ~120 Å при изменении температуры от 200 до 550° ($t=60$ мин). При повышении температуры до 550° наблюдается изменение распределения углерода в пленках ПМССО: концентрация углерода минимальна вблизи границы раздела пленка – подложка и постепенно возрастает в глубь пленки, практически не изменяясь на поверхности пленки. Следовательно, диссоциация связей Si–C и термодеструкция полимерной пленки начинается от поверхности подложки и идет в глубь пленки. При дальнейшем повышении температуры (до 650°) процесс термоокислительной деструкции протекает настолько интенсивно, что через 20 мин силоксановое структурирование завершается переходом полимера в SiO₂, причем пленка сохраняет однородность и сплошность.

Термоокислительная деструкция метильных радикалов в объемном материале начинается при 300–400°, а окисление пленки полимера с поверхности – уже при 200° и лимитируется скоростью диффузии кислорода в полимер. Оценка диффузионных параметров кислорода в ПМССО, проведенная на основании результатов оже-анализа, дала для коэффициентов диффузии кислорода в ПМССО значения $D=1,5 \cdot 10^{-16}$, $1,6 \cdot 10^{-15}$ и $3 \cdot 10^{-14}$ см²/с для 400, 550 и 650° соответственно. Зависимость коэффициента диффузии кислорода в ПМССО подчиняется закону $D=D_0 e^{-E_a/RT}$. Энергия активации процесса диффузии в температурном интервале 400–650° составляет ~91,5 кДж/моль, значение предэкспоненциального фактора $\sim 2,5 \cdot 10^{-9}$ см²/с.

Слой SiO₂, образующийся на поверхности ПМССО при температурах отжига ниже 550°, препятствует доступу кислорода в полимер и служит барьером для диффузии кислорода в полимер, тем самым повышая термостабильность пленок ПМССО и препятствуя окислительной деструкции в объеме. Этим объясняется появление второго пика на кривых ДТА. Данный эффект обусловлен малостью коэффициента диффузии кислорода в SiO₂ по сравнению с ПМССО в выбранном интервале температур [6]. Аналогичное ингибирующее действие стеклообразного окисленного слоя на поверхности на процесс окисления имело место ранее при термическом окислении полидиметилсилоксанов [7]. Следов микрорастрескивания на поверхности пленки не наблюдалось, что связано, по-видимому, с малой толщиной SiO₂ на поверхности полимера, вследствие чего напряжения,

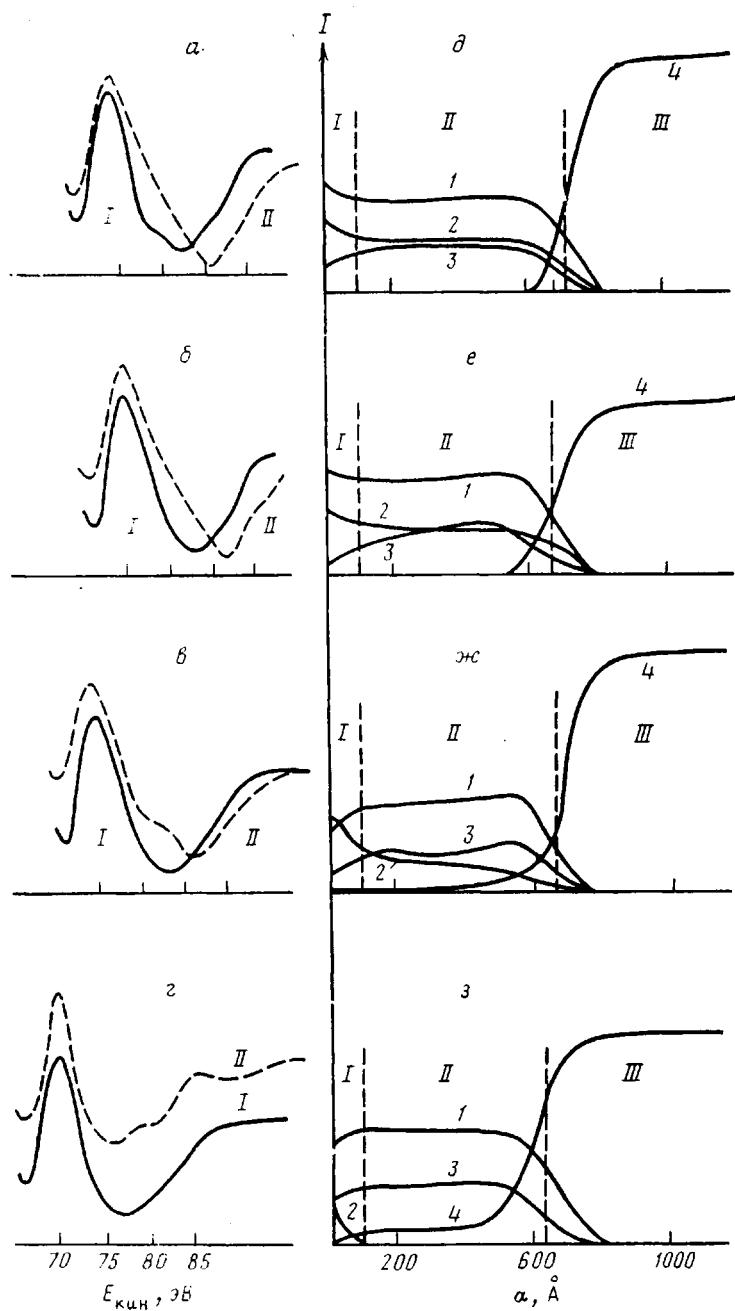


Рис. 2. $L_{2,3}VV$ оже-спектры кремния (а-е) в поверхностном слое пленки полимера (I) и в объеме (II), а также распределение концентрации основных элементов по толщине в пленке ПМССО на кремнии (д-з) в поверхностном слое (I), в объеме (II) и в подложке (III). Температура термообработки 200 (а, д), 450 (б, е), 550 (в, ж) и 650° (г, з). 1 — O_{KLL} , 2 — C_{KLL} , 3 — $Si_{L_{2,3}VV}^{4+}$, 4 — $Si_{L_{2,3}VV}^0$

возникающие за счет различия коэффициентов термического расширения SiO_2 и ПМССО, релаксируют на поверхности окисленного слоя.

При наличии на поверхности ПМССО слоя SiO_2 , т. е. в условиях дефицита кислорода в объеме пленки, при $\sim 550^\circ$ начинается термическая деструкция полимера с диссоциацией боковых связей Si—C и выходом газообразных продуктов за пределы пленки. При термической деструкции может происходить также и частичная диссоциация основной цепи по связям Si—O вплоть до образования микроподключений элементарного крем-

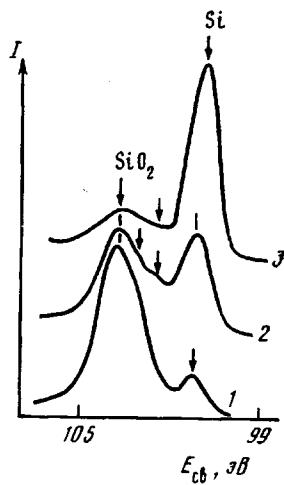


Рис. 3. РФЭ-спектры Si_{2p} пленки ПМССО в области, близкой к границе раздела: 1 – в объеме пленки; 2 – после первого травления ионами Ar^+ (стравлено $\sim 40 \text{ \AA}$); 3 – после второго травления (стравлено $\sim 80 \text{ \AA}$)

ния, что наблюдалось нами при исследовании ПМССО [8] и границы раздела пленка ПМССО – кремний методом РФЭС [9]. На рис. 3 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры¹ пленок ПМССО на Si. Видно, что в объеме пленки наряду с пиком, соответствующим кремнию в состоянии $\{\text{SiO}_4\}$ ($E_{cb}=103,2 \text{ эВ}$) присутствует небольшой пик элементного кремния с $E_{cb}=99,5 \text{ эВ}$, интенсивность которого возрастает по мере стравливания пленки ПМССО и приближения к подложке.

Наблюдаемое повышение концентрации аморфного кремния вблизи границы раздела обусловлено дополнительным вкладом за счет диффузии атомов Si из подложки в пленку при термообработке. Полагаем, что этот эффект будет проявляться главным образом в приграничной области (учитывая низкую температуру процесса и окислительную среду, а также высокую термическую устойчивость монокристаллического кремния).

При этом в гетерогенной системе пленка полимера – подложка поверхность подложки (или граница раздела) как наиболее значительная неоднородность, выступает одновременно в качестве катализатора процесса термодеструкции полимера и реагента. Одной из возможных причин этого можно считать механические напряжения, возникающие на границе раздела полимер – кремний из-за разности параметров ближнего порядка и коэффициентов термического расширения кремния и полимера [10]. Наличие таких напряжений в приграничной области приводит к появлению искаженных связей Si–O и Si–C и тем самым к понижению эффективной энергии активации процесса деструкции и облегчению разрыва связей Si–O и Si–C на границе раздела, поскольку термодеструкция на границе раздела идет в условиях дефицита кислорода. Возможно также образование силметиленовых звеньев $\text{—Si—CH}_2\text{—Si—}$ с частичным выходом газообразных продуктов реакции.

Действительно, из анализа кривых $\ln C_{\text{отн}}$ от $1/T$, где $C_{\text{отн}}=(\text{C/Si})/(\text{C/Si})_0$ – относительная концентрация углерода в пленке ПМССО (значение $(\text{C/Si})_0$ соответствует относительной концентрации углерода в пленке при 200°) на границе раздела и в объеме пленки ПМССО следует, что эффективная энергия активации процесса выгорания углерода из объема пленки составляет $\sim 290 \text{ кДж/моль}$, в то время как на границе раздела эта величина в 2–3 раза меньше. Таким образом, наличие упругих напряжений существенно понижает порог «выгорания» метильных радикалов из пленки ПМССО. Кроме того, на поверхности кремниевой подложки имеется слой естественного окисла толщиной $\sim 30\text{--}50 \text{ \AA}$. При нагревании метильные радикалы участвуют, по-видимому, в окислительно-восстанов-

¹ РФЭ-спектры возбуждали $\text{MgK}\alpha$ излучением (при $U=10 \text{ кВ}$ и $I=40 \text{ мА}$). Калибровку спектров осуществляли по линии углерода C1s, энергия связи которой принималась равной 284,6 эВ. Точность определения положения максимума спектральной линии $\pm 0,2 \text{ эВ}$, спектральное разрешение $\pm 1 \text{ эВ}$.

вительных реакциях на границе раздела пленка — подложка, в результате чего может идти образование слоя оксида в полимере.

Как видно, термоокислительная деструкция метильных радикалов в гомогенной системе (порошок ОМССО) происходит в температурном интервале 300–600° и имеет двустадийный характер, что связано с особенностями силоксанового структурирования на поверхности и в объеме полимера. Для гетерогенных систем (пленка ОМССО — подложка) начало термостимулированного структурирования в объеме пленки сдвигается в сторону более высоких температур (~550°) и начинается от поверхности подложки. При термоокислительной деструкции в гетерогенной системе образуется стеклообразный слой SiO₂ на поверхности и SiO_x у границы раздела. Таким образом, подбирая режим термообработки, ММР исходного олигомера и способ подготовки поверхности подложки, можно регулировать параметры защитных свойств пленок в широких пределах в многослойных структурах. Аналогичное поведение ПМССО наблюдалось нами на других подложках (Fe, Ni, Cu, Ti) [11], причем свойства пленок в таких системах определялись особенностями взаимодействия на границе раздела пленка полимера — подложка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткачук В. В., Колотыркина В. М., Корей Г. Г. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 585.
2. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., 1962.
3. Соколов Н. Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. М.; Л., 1959. С. 49.
4. Комолова Л. Ф., Камаринский Б. А., Спектор В. Н., Шевцова Н. Ф., Разумовская И. В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 4. С. 902.
5. Никитин В. В., Комолова Л. Ф., Разумовская И. В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по локальным методам анализа. Устинов, 1985. С. 91.
6. Williams E. L. // J. Amer. Ceram. Soc. 1965. V. 48. P. 190.
7. Папков В. С., Булыкин А. Ф., Жданов А. А., Слонимский Т. Л., Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 830.
8. Никитин В. В., Комолова Л. Ф., Аверичкин П. А., Кузнецов И. А., Шевцова Н. Ф., Разумовская И. В., Киреев В. В. Черкассы, 1986. 9 с.—Деп. в ОНИИЭХИМ, 1986, № 526-ХП // РЖХим. 1986. № 8. С. 91.
9. Никитин В. В., Комолова Л. Ф., Разумовская И. В., Шевцова Н. Ф. // Физика поверхностных явлений в полупроводниках. Ч. II. Киев, 1984. С. 57.
10. Полупроводниковые пленки для микроэлектронники/Под ред. Александрова Л. А., Петросяна В. И. Новосибирск, 1977. 248 с.
11. Komolova L. F., Nikitin V. V., Razumovskaya I. V., Shevtsova N. F., Kamarsky B. A. // Proc. VII Intern. Conf. on Organosilicen Chemistry. Kyoto, 1984. 3C1120.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26.07.89

L. F. Komolova, V. V. Kireev, I. V. Razumovskaya, Yu. L. Chichagova,
N. F. Shevtsova, M. A. Eryan

FEATURES OF STRUCTURIZATION IN OLIGO-AND POLYMETHYLSILSESQUIOXANES IN THE COURSE OF THERMOOXIDATIVE DEGRADATION

Summary

Thermooxidative degradation of oligo- and polymethylsilsesquioxanes in homogeneous conditions (powder) related with transformations of methyl radicals has been studied by dynamic TGA, DTA, RFE- and Oge-spectroscopy methods. Degradation is shown to proceed in the 300–600° range and to have the two-stage character because of reactions proceeding on the surface and in the volume. For the carrier — polymer film heterogeneous systems the thermal transformations in the volume proceed at higher temperatures and begin in the polymer — carrier interface. This fact is a result both of the effect of the silicon oxide layer formed on the external surface of a polymer and retarding the oxygen diffusion and of the activating effect of a carrier. The activation energy of thermal transformation of methyl radicals in the volume of the polymer film is equal to 290 kJ/mol, while in the carrier — polymer interface it is 2-3-fold lesser.