

УДК 541.64:542.952

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА В ПОТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА¹

© 2005 г. А. А. Князева, С. А. Озерин, Е. И. Григорьев, С. Н. Чвалун,
С. А. Завьялов, И. Е. Кардаш

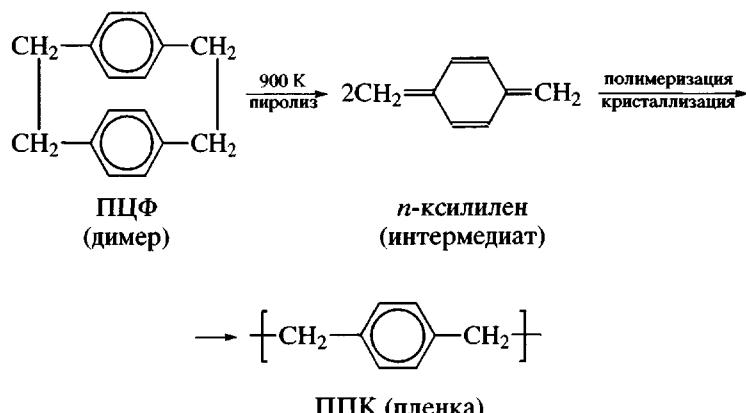
Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 27.07.2004 г.
Принята в печать 15.02.2005 г.

Изучена структура и свойства поли-*n*-ксилиленовых пленок, полученных методом газофазной полимеризации в потоке инертного газа при разной температуре подложки. Структура и свойства поли-*n*-ксилиленовых покрытий исследованы методами рентгеновского рассеяния под большими углами, дифференциальной сканирующей калориметрией, термогравиметрией, УФ- и ИК-спектроскопией, а также спектроскопией комбинационного рассеяния. Различия структуры и свойств пленок, полученных методом газофазной полимеризации в потоке инертного газа и в вакууме (метод Gorham), обусловлены тем, что в потоке инертного газа осаждение пленок происходит в диффузионном режиме, тогда как в вакууме – в кинетическом режиме.

Одной из перспективных технологий получения полимерных покрытий, в частности для изделий радио- и микроэлектроники (печатные платы, гибридные микросборки и т.д.), является газофазная полимеризация на поверхности. Наиболее широкое применение в настоящее время получили покрытия из поли-*n*-ксилилена (ППК), выпуск-

аемого под торговыми марками Parylene. В методе, предложенном Gorham [1], в качестве исходного соединения используют параксилофан (ПЦФ). В результате пиролиза ПЦФ образующийся мономер – параксилилен адсорбируется на подложке и полимеризуется с образованием пленочных покрытий.



Таким образом получают химически чистые, конформационно устойчивые низкопористые пленки различной площади и толщины. Следует

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32162 и 05-03-32896).

E-mail: Knyazevaann@yandex.ru (Князева Анна Александровна).

отметить, что пленки формируются без применения растворителя. Метод газофазной полимеризации на поверхности позволяет получать влаго-, химически- и коррозионноустойчивые покрытия, диэлектрики для конденсаторов и даже сухие смазки [2]. В последнее время значительный интерес проявляется к использованию таких покрытий в качестве межслоевого изолятора, что связано

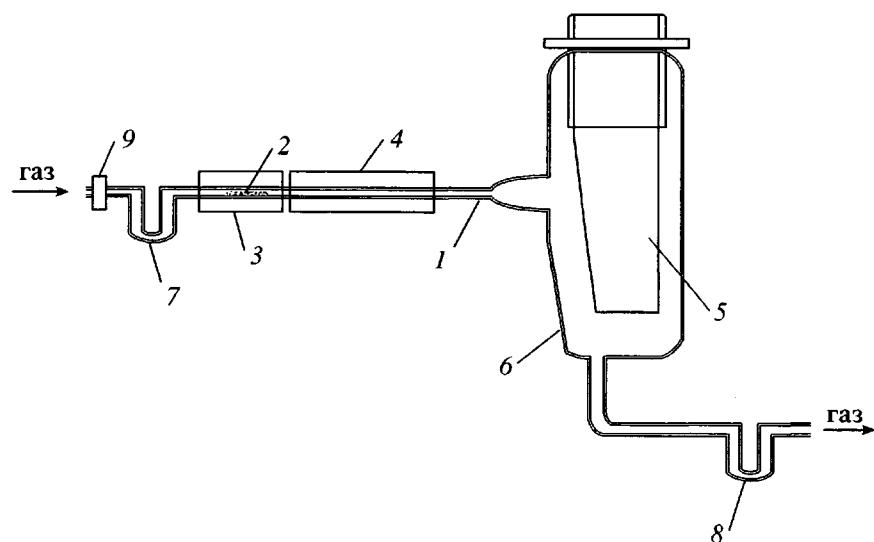


Рис. 1. Схема установки для получения пленок ППК: 1 – пиролизная трубка, 2 – стеклянная лодочка с ПЦФ, 3 – сублимационная печь, 4 – пиролизная печь, 5 – стеклянная подложка, 6 – реактор полимеризации, 7 – ловушка для удаления остатков воды, 8 – ловушка для удаления непрореагированного интермедиата, 9 – ротаметр.

с низкой диэлектрической постоянной ($\epsilon = 2.2\text{--}2.6$) ППК и его производных. Важное преимущество таких тонкослойных покрытий заключается в том, что при их получении можно применять оборудование, используемое в полупроводниковых технологиях.

Существенный недостаток при получении пленок в вакууме – низкая скорость роста полимерной пленки (20 Å/мин) при нанесении на подложки, имеющие комнатную температуру [3]. При увеличении скорости роста за счет повышения давления мономера до 133 Па молекулы мономеров начинают взаимодействовать в газовой фазе, приводя к образованию низкомолекулярного полимера. Также существенным фактором является сложность и дороговизна вакуумной установки. Кроме того, часто для сохранения важных свойств покрываемых объектов полимеризацию необходимо проводить при нормальных давлениях (например, в биотехнологии).

В настоящей работе предложен метод газофазной полимеризации ППК на поверхности с использованием инертного газа-носителя (азота). Метод характеризуется меньшим количеством регулируемых параметров по сравнению с методом Горхема, что позволяет более технологично воздействовать на структуру и свойства полимерного покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки для получения пленок ППК методом газофазной полимеризации на поверхности в потоке инертного газа приведена на рис. 1. В качестве газа-носителя использовали азот нулевой очистки, который проходил дополнительную каталитическую очистку от следов кислорода. В зону сублимации помещали навеску ПЦФ. Пары ПЦФ из зоны сублимации в потоке азота попадали в зону пиролиза, где они превращались в пары дифункционального реакционного интермедиата – *n*-ксилилена. В реакторе полимеризации пары *n*-ксилилена адсорбировались на твердой подложке и полимеризовались с образованием полимерного покрытия. Температуру сублимации *n*-циклофана поддерживали около 180°C. Пиролиз ПЦФ проводили при 600°C. Полимерные покрытия формировали на стеклянной поверхности температурой –196...+20°C. Расход газа-носителя составлял около 100 л/ч, который определяли с помощью ротаметра.

Строение полученных образцов изучали с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры в области 4000–400 см⁻¹ измеряли на спектрометре “Bruker” (Equinox 55S). Образцы прессовали в виде таблеток с KBr.

Строение кристаллических областей в образцах исследовали методом рентгеновской дифрак-

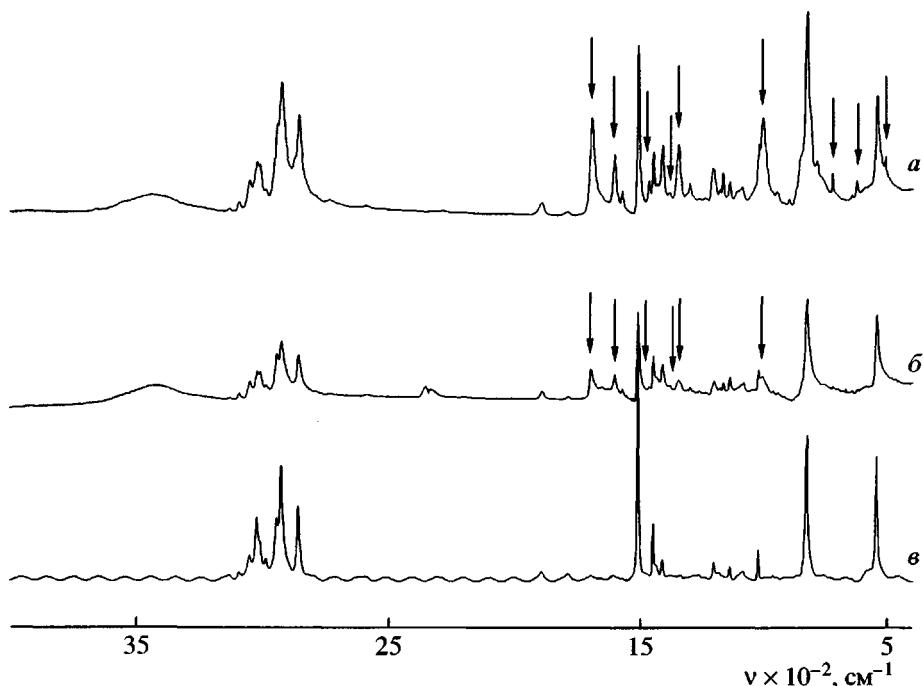


Рис. 2. ИК-спектры образцов ППК, синтезированных при $T_{\text{подл}} = -196$ (а) и 16°C (б), а также ППК, синтезированного в вакууме [1] (в).

ции под большими углами. Для анализа общей картины большеуглового рентгеновского рассеяния на изучаемых материалах использовали рентгенограммы, полученные на плоскокассетной камере с точечной коллимацией пучка.

Термический анализ образцов осуществляли на ДСК "Perkin-Elmer" (модель DSC-7) со скоростью нагревания 40 град/мин в области $-40\dots+410^{\circ}\text{C}$.

Термогравиметрические исследования пленок проводили на установке TG-50 термоаналитического комплекса TA 4000 фирмы "Mettler" в динамическом режиме. Температурный диапазон 20–450°C; образцы нагревали как на воздухе, так и в атмосфере гелия (расход 100 см³/мин). Скорость нагревания 10 град/мин. Точность определения температуры $\pm 2^{\circ}\text{C}$, чувствительность микровесов ± 0.01 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы представляют собой тонкие пленки, причем толщина покрытий заметно различается в зависимости от температуры подложки. При напылении пленок на подложку с комнатной температурой толщина покрытий со-

ставляет 10 мкм, тогда как при $T_{\text{подл}} = -196^{\circ}\text{C}$ образуются толстые покрытия толщиной ~40 мкм. Соответственно скорость роста для образцов варьировалась в пределах 560–2200 Å/мин; у ППК, синтезированных в вакуумных условиях, скорость роста при $T_{\text{подл}} = +25^{\circ}\text{C}$ составляет 20 Å/мин [3].

Химическая структура ППК подтверждается данными ИК-спектроскопии. На рис. 2 показаны ИК-спектры пленки ППК, полученной методом Горхема, и образцов, синтезированных в токе азота при $T_{\text{подл}} = -196^{\circ}\text{C}$ и $+16^{\circ}\text{C}$. На рис. 2 (кривая в) приведены максимумы пиков поглощения (см⁻¹), которые соответствуют строению ППК: 3090(сл.), 3045(ср.), 3018(ср.), 2982(ср.), 2940(с.), 2920(с.), 2855(с.), 1895(сл.), 1789(сл.), 1615(сл.), 1520(с.), 1458(ср.), 1445(ср.), 1420(ср.), 1340(сл.), 1210(оч. сл.), 1185(оч. сл.), 1140(ср.), 1090(ср.), 1022(ср.), 825(о. с.), 545(о. с.) [4]. Из рис. 2 (спектры а и б) видно, что помимо основных полос поглощения, отвечающих строению ППК, в спектрах имеются дополнительные полосы, интенсивность которых в образце, синтезированном при $T_{\text{подл}} = -196^{\circ}\text{C}$, существенно больше, чем в полимере, полученном при температуре полимеризации 16°C . Поглощение в области 1700 см⁻¹ обусловлено валентными колебаниями карбо-

нильной группы в ароматических кислотах. Помимо этого наблюдаются полосы при $1605 (\delta_{as})$ и $1352 \text{ см}^{-1} (\delta_{as})$, связанные с колебаниями группы COO^- . Полоса с максимумом при 1005 см^{-1} , вероятно, относится к колебаниям группы $\text{O}-\text{O}$ в ароматических перекисях. В ИК-спектрах этих же образцов, выдержаных несколько дней на воздухе, интенсивность полосы с максимумом при 1700 см^{-1} возрастила, тогда, как интенсивность полосы при 1005 см^{-1} понижалась, указывая на переход перекиси в кислоту. Наличие кислородсодержащих групп связано с окислением "живых" полимерных цепей при переносе образца на воздух.

Кроме того, в пленках присутствуют группы CH_3 , о чем свидетельствуют полосы с максимумами при $1470 (\delta_{as})$ и $1385 \text{ см}^{-1} (\delta_{as})$, обусловленные деформационными колебаниями метильных групп.

Полосы с максимумами при 720 , 624 и 510 см^{-1} (рис. 2, спектр *a*) указывают на присутствие в пленке ПЦФ. Полоса с максимумом при 720 см^{-1} является характерной для ПЦФ и отвечает за деформационные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ ароматического кольца, полосы при 624 и 510 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями связей $\text{C}-\text{C}$ ароматического кольца и также являются характерными для ПЦФ. Для образца, полученного при $T_{\text{подл}} = +16^\circ\text{C}$, указанных выше полос не наблюдается.

При этом необходимо отметить, что интенсивность кислородсодержащих и концевых метильных групп гораздо больше для ППК, полученного при $T_{\text{подл}} = -196^\circ\text{C}$. Таким образом, при температуре $T_{\text{подл}} = +16^\circ\text{C}$ образуется менее загрязненный низкомолекулярными (олигомерными) продуктами полимер по сравнению с ППК, синтезированным при температуре подложки жидкого азота.

Изучение надмолекулярной структуры ППК методом рентгенографического анализа показало, во-первых, что образцы ППК являются частично кристаллическими, причем степень кристалличности увеличивается с повышением температуры подложки. Во-вторых, в синтезированных пленках обнаружены две кристаллические модификации: α -форма кристаллов с моноклинной элементарной ячейкой, и кристаллы β -формы, имеющие тригональную структуру [5].

Для образцов, синтезированных в температурном интервале $-30\dots+20^\circ\text{C}$, основной является

α -кристаллическая модификация: на рентгенограммах присутствуют интенсивный рефлекс (020) с угловым положением $2\theta \sim 16.5^\circ$ и рефлекс (110) с угловым положением $2\theta \sim 22.1^\circ$. При температурах подложки ниже -75°C основной является β -форма: на рентгенограммах виден рефлекс (040) с угловым положением 19.5° . Аналогичная картина наблюдается при получении пленок ППК в вакууме [5]. В образце, синтезированном при $+10^\circ\text{C}$ помимо рефлексов, соответствующих α -форме, имеется слабый рефлекс β -формы. Образцы, синтезированные при $T_{\text{подл}} = -15$ и -30°C , характеризуются невысокой степенью кристалличности, о чем свидетельствуют слабые рефлексы на рентгенограммах. Отжиг этих образцов при 200°C сопровождался значительным ростом кристалличности ППК. Интересно, что помимо рефлексов α -формы появляется интенсивный максимум, относящийся к β -форме.

Для ППК характерны высокотемпературные полиморфные переходы. Как уже отмечено выше, при комнатной температуре подложки образуется преимущественно α -форма. Отжиг этих пленок при температуре выше 230°C приводит к необратимому переходу $\alpha \rightarrow \beta_1$. При температуре выше 280°C кондис- β_1 -фаза переходит в β_2 -фазу, а при 427°C β_2 -фаза плавится [5].

Структурные данные были подтверждены результатами ДСК. Кривые первого нагревания образцов, полученных при температурах подложки -196°C , -15°C , $+20^\circ\text{C}$ показаны на рис. 3 (кривые *a*–*c*). Очень необычным для пленок ППК является большой экзотермический эффект вблизи 170°C , величина которого зависела от температуры подложки и составляла $\Delta H = -139$, -197 и -67 Дж/г для $T_{\text{подл}} = -196$, -15 и $+20^\circ\text{C}$, соответственно. Важно, что на кривых повторного нагревания (рис. 3, кривые *g*–*e*) эти пики отсутствовали. При более высокой температуре 277°C имеется эндотермический пик ($\Delta H = 9 \text{ Дж/г}$), соответствующий переходу $\beta_1 \rightarrow \beta_2$. У образцов, синтезированных при $T_{\text{подл}} = -15$ и $+20^\circ\text{C}$ наблюдается отчетливый эндотермический переход $\alpha \rightarrow \beta_1$ при 243°C ($\Delta H = 25 \text{ Дж/г}$) (рис. 3, кривая *b*) и 229°C ($\Delta H = 18 \text{ Дж/г}$) (рис. 3, кривая *c*).

Кривые ДСК повторного нагревания полученных образцов представлены на рис. 3 (кривые *g*–*e*). На рисунке отчетливо видны эндотермические пики 228°C ($\Delta H = 6 \text{ Дж/г}$), 300°C ($\Delta H = 4 \text{ Дж/г}$), кото-

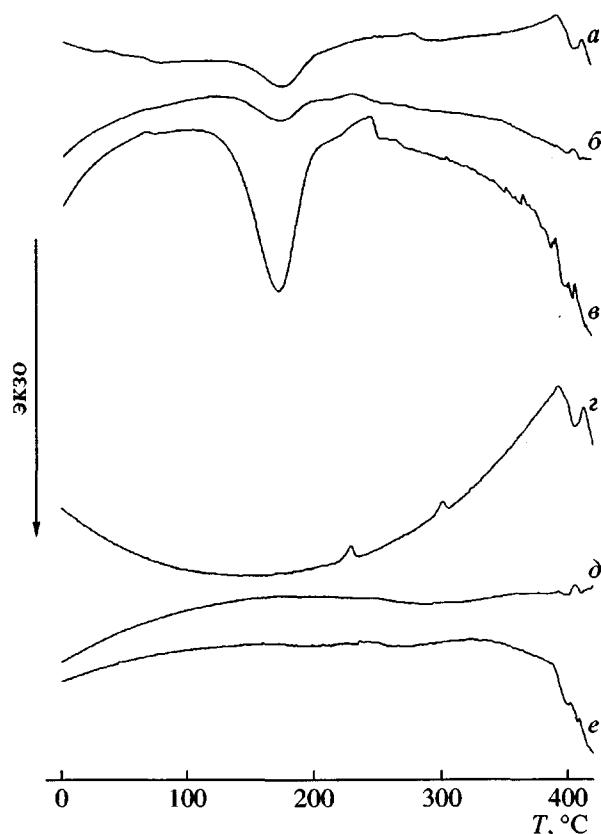


Рис. 3. Кривые ДСК образцов, полученных при $T_{\text{подл}} = -196$ (а, г), +20 (б, д) и -15°C (в, е). а–в – первое нагревание, г–е – второе.

рые относятся к фазовым переходам $\beta-\beta_1$, $\beta_1-\beta_2$ соответственно. У образцов, синтезированных при $T_{\text{подл}} = -15$ и $+20^{\circ}\text{C}$, наблюдали слабо выраженные эндотермические пики при 234°C ($\Delta H = 3$ Дж/г) (рис. 3, кривая д), 243°C ($\Delta H = -2.7$ Дж/г) (рис. 3, кривая в), относящиеся к переходу $\beta-\beta_1$.

Для понимания природы наблюдаемого экзотермического эффекта и для исследования термостойкости полученных образцов было проведено сравнение термической стабильности ППК в атмосфере гелия и на воздухе методом ТГА. Кривые ТГА образца, полученного при температуре подложки -196°C , представлены на рис. 4. Видно, что при первом нагревании в области температур $160-180^{\circ}\text{C}$ происходит потеря массы (вплоть до 10%), которая, вероятно, обусловлена испарением низкомолекулярных продуктов. При повторном цикле наблюдается равномерная потеря массы, причем скорость потери массы в первом и втором нагревании примерно одинакова. На рис. 4 (кривая в) показана кривая ТГА того же образца в потоке гелия. Видно, что характер кри-

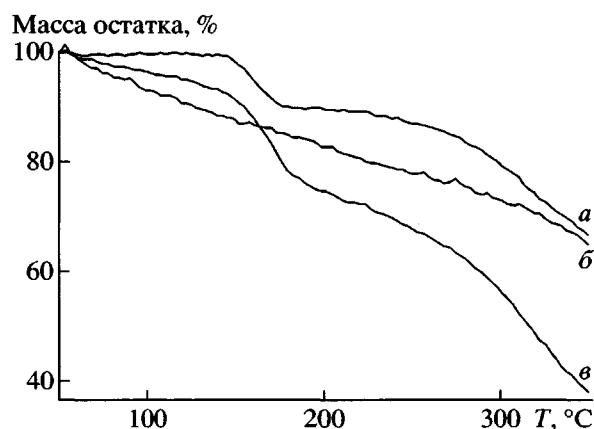


Рис. 4. ТГА-кривые ППК, синтезированного при $T_{\text{подл}} = -196^{\circ}\text{C}$, на воздухе (а, б) и в атмосфере гелия (в). а, в – первое нагревание, б – второе.

вых ТГА в атмосфере гелия и на воздухе практически не отличается, в инертной атмосфере ППК начинает интенсивно деструктировать при температуре выше 280°C за исключением начальных потерь массы, связанных с возгонкой ПЦФ и низкомолекулярных остатков, содержащихся в пленке. Важно отметить, что доля этих веществ в пленке, полученной при комнатной температуре подложки, существенно ниже.

Таким образом, можно заключить, что экзотермической пик на кривых ДСК связан с возгонкой низкомолекулярных веществ и протеканием химических реакций: на это указывают изменения в ИК-спектрах после отжига пленок.

Такие различия в структуре пленок ППК, полученных методом газофазной полимеризации на поверхности в вакууме и при использовании инертного газа-носителя, связаны с особенностями протекания этих процессов. В вакуумных условиях осаждение пленок ППК происходит в кинетическом режиме, т.е. определяется кинетикой реакций на поверхности. В данном случае выполняется критерий Кнудсена $L/a > 1$, где L – длина свободного пробега, a – характерный размер по перечному сечению реактора, и поток молекул мономера при обычно используемом давлении n -ксилилена (<0.133 Па) является молекулярным. Поток мономера к подложке определяется градиентом концентрации и зависит от геометрии реактора [6]. В основном с этим, по-видимому, связано различие в скорости осаждения ППК при разном давлении мономера [6–9]. Измерение давления мономера у поверхности подложки в дан-

ных условиях является сложной задачей [8], и механизм формирования пленок достоверно не установлен.

Осаждение пленок ППК в потоке инертного газа происходит в диффузионном режиме, где скорость реакции определяется скоростью транспорта мономера (молекулярной или конвективной диффузии) к поверхности подложки и не зависит от механизма формирования ППК [10]. Отношение Кнудсена в этом случае составляет $(5-10) \times 10^{-3}$, и течение потока мономера происходит по вязкостному типу. При невысоком давлении инертного газа (~ 650 Па) поток характеризуется молекулярно-вязкостным типом течения, и осаждение наблюдается в переходной области, где необходимо учитывать вклад константы скорости осаждения и теплопередачу.

Молекулы инертного газа препятствуют столкновениям молекул мономера, что позволяет использовать более высокие давления мономера по сравнению с вакуумным методом осаждения.

Другим важным фактором, влияющим на осаждение пленок ППК, является температура (скорость) молекул мономера вблизи поверхности подложки. Время нахождения молекул мономера на поверхности (поверхностная концентрация) и коэффициент поверхностной диффузии значительно влияют на скорость роста пленки ППК. Действительно, введение небольшого количества инертного газа в поток мономера после зоны пиролиза приводит к существенному увеличению скорости роста пленки.

При вакуумном способе осаждения температура молекулы мономера у поверхности подложки определяется коэффициентом аккомодации и количеством соударений с холодными стенками ре-

актора и зависит от его геометрии. Температура молекул мономера в потоке инертного газа равна температуре потока и слабо зависит от геометрии реактора.

Следует отметить также возможное различие в процессах пиролиза молекул ПЦФ в вакуумных условиях и в потоке инертного газа.

Таким образом, показана возможность осаждения пленок ППК в потоке инертного газа. Этот метод является развитием метода транспортных реакций, широко применяемого в микроэлектронике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorham W.F., Heights B. Pat. 3342754 USA. 1967.
2. Beach W.F., Lee C., Bassett D.R., Austin T.M., Olson R.A. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1985. V. 17. P. 990.
3. Erjavec J., Sikita J., Beaudoin P.S., Raupp B.G. // Mater. Lett. 1999. V. 39. P. 339.
4. Пебалк А.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1979.
5. Маилян К.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1995.
6. Rogojevic S., Moore J., Gill W. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. P. 266.
7. Tolstopiatov E.M. // J. Phys. D., Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 1516.
8. Fortin J.B., Lu T.-M. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 1945.
9. Carion F.E., Valley D.J., Loeb W.E. // IEEE Trans. 1965. V. 1. P. 54.
10. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.

Preparation of Thin Poly-*p*-xylylene Films in an Inert Gas Flow

A. A. Knyazeva, S. A. Ozerin, E. I. Grigor'ev, S. N. Chvalun,
S. A. Zav'yalov, and I. E. Kardash

Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

Abstract—The structure and properties of poly-*p*-xylylene films prepared by vapor deposition in an inert gas flow at different substrate temperatures were by the techniques of wide-angle X-ray scattering, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, UV, IR, and Raman spectroscopy. Differences in the structure and properties of the films prepared by vapor deposition in an inert gas stream and in vacuum (the Gorham method) result are due to the fact that the film deposition proceeds in the diffusion regime in the inert gas but in the kinetic regime in vacuum.