

ПЛАЗМЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА

Ю. А. Соколова, В. Ф. Соколов

Ивановская государственная химико-технологическая академия, г. Иваново, Россия

Исследован процесс осаждения плазменно-полимеризованных пленок на основе гексаметилдисилоксана в ВЧ-разряде. Методом лазерной интерферометрии измерены скорости осаждения полимера на различных подложках. Изучены ИК-спектры, элементный состав и гидрофильные свойства получаемых пленок.

Плазменная полимеризация используется для осаждения тонких пленок самого разнообразного назначения, отличающихся по свойствам от обычных полимеров и обладающих интересными оптическими, механическими и защитными характеристиками [1,2]. При этом используются разные типы разряда и различные конструкции плазмохимических реакторов [3, 4]. Для регулирования и оптимизации процессов нанесения покрытий и параметров плазменных реакторов необходимо накопление данных по получению пленок и исследованию их свойств в возможно более широком диапазоне экспериментальных условий (состав газовой фазы и тип мономера, способ возбуждения плазмы, частота приложенного напряжения, материал и расположение подложки относительно электродов и места ввода полимерообразующего газа и т. д.). В данной работе исследованы условия, кинетика и меха-

низм образования пленок на основе гексаметилдисилоксана (ГМДС). Помимо использования из диэлектрических свойств, такие пленки могут служить полимерной основой при нанесении окрашенных металлсодержащих покрытий на поверхность различных материалов.

Осаждение пленок проводилось в ВЧ-разряде с внутренними электродами частотой 40 МГц в потоке смеси паров ГМДС с аргоном при общем давлении около 6 Па и содержании мономера в смеси порядка 11 %. В качестве подложек использовали стекло, кремний, поликор (поликорунд Al_2O_3), металлические покрытия на стекле, полиэтилен.

Скорость образования пленок контролировали методом лазерной интерферометрии (рис. 1). Интенсивность отраженного от осаждаемой пленки света периодически меняется во времени и связана с коэффициентами преломления и рассеяния света в пленке, ее толщиной и коэффициентами отражения света от пленки и подложки. Она имеет вид:

$$I = I_0 \left[R_1 + (1 - R_1) \frac{0,5 \sqrt{\frac{R_2}{R_1}} e^{-2kd} (1 + R_1) - \cos \psi}{0,5 \sqrt{\frac{R_2}{R_1}} e^{-2kd} \left(\frac{1}{R_2 e^{-2kd}} + R_1 \right) - \cos \psi} \right],$$

$$\psi = 2\pi \frac{2nd}{\lambda} + |\Delta|,$$

где R_1, R_2 — коэффициенты отражения от поверхности пленки и от поверхности подложки соответственно;
 n — коэффициент преломления для пленки;
 k — коэффициент рассеяния для пленки;
 Δ — сдвиг фазы при отражении света от поверхности подложки, покрытой пленкой;
 d — толщина пленки.

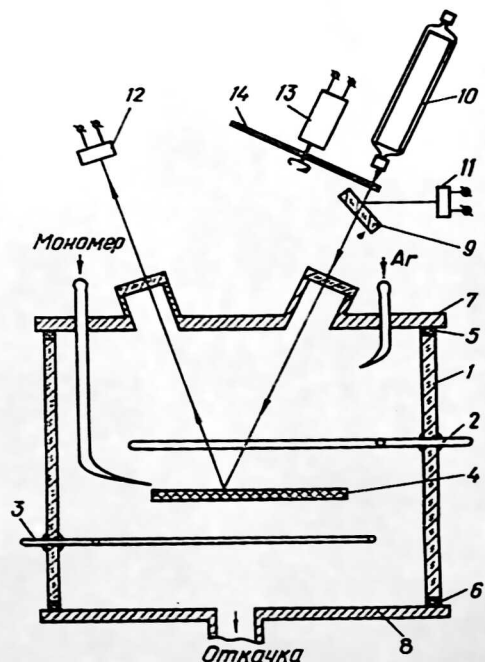


Рис. 1. Установка для нанесения пленок и измерения скорости осаждения методом лазерной интерферометрии:

1 — стеклянный корпус; 2, 3 — ВЧ-электроды;
 4 — подложка с пленкой; 5, 6 — резиновое уплотнение; 7, 8 — фланцы; 9 — полупрозрачное зеркало; 10 — He-Ne-лазер, $\lambda = 632,8$ нм;
 11 — датчик опорного сигнала; 12 — датчик полезного сигнала; 13 — двигатель модулятора;
 14 — диск модулятора

Поскольку все эти величины неизвестны, мы извлекали их численным методом из условия совпадения экспериментальных и расчетных кривых. Обработка проводилась для трех случаев: в предположении линейного роста толщины пленки во времени; при росте, быстрее линейного, и при росте, медленнее линейного.

Наилучшее совпадение наблюдается в первом случае. Экспериментальные зависимости, полученные методом лазерной интерферометрии, и результаты их обработки представлены на рис. 2. О воспроизводимости свойств пленки, осаждаемой на разных подложках в наших условиях, свидетельствуют очень близкие значения коэффициентов рассеяния и преломления света в пленке, наблюдаемые в разных опытах.

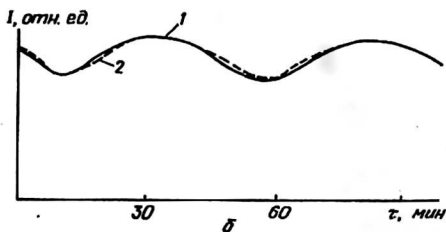
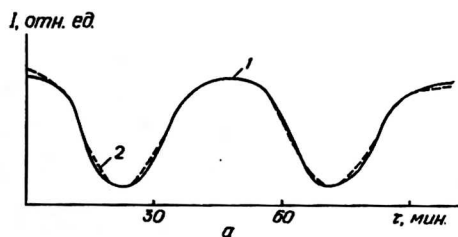


Рис. 2. Экспериментальные зависимости в их обработке:
 — 1 — эксперимент; ··· 2 — расчет; а — подложка — поликор; $R_1 = 0,23$; $R_2 = 0,17$; $k = 0,55$; $n = 1,21$; $\Delta = 9,7$; $V = 18,5$ нм/мин; б — подложка — кремний; $R_1 = 0,23$; $R_2 = 0,26$; $k = 0,53$; $n = 1,23$; $\Delta = 11,1$; $V = 19,6$ нм/мин

Измеренные скорости осаждения пленки ПГМДС на различных подложках приведены ниже:

Подложка	Скорость осаждения V , нм/мин
Стекло с нанесенным слоем:	
меди	14,9; 28,1
мельхиора	11,6; 18,24; 23,9
Полиэтилен	12,7
Кремний	19,5; 31,7
Поликор	18,5; 19,6; 21,2; 19,5; 12,6

Погрешность в определении скорости осаждения, оцененная из данных для поликора, составила 35 %. Сравнивая полученные значения, можно сделать вывод, что скорость образования пленок в пределах ошибок экспери-

мента для разных подложек остается величиной постоянной и имеет среднее значение $(18,5 \pm 6,5)$ нм/мин.

В ряде работ приводятся скорости осаждения пленок на основе ГМДС на диэлектрические и проводящие подложки в различных экспериментальных условиях:

Условия осаждения	Скорость осаждения,
	V , нм/мин Литература
Глеющий разряд; пары ГМДС; $p = 22, 3-71,8$ Па	21-80/[5]
Глеющий разряд переменного тока; смесь 50 % Ag и 50 % ГМДС; $P_{\text{общ}} = 26,6-93,1$ Па; $j = 0,2-0,9$ мА/см ²	120-900/[6]
ВЧ-разряд; $f = 13,56$ МГц; $W = 15-150$ Вт; пары ГМДС; $p = 4-40$ Па	70-140/[7]
Импульсный ВЧ-разряд	3,3/[4]
Индуктивный ВЧ-реактор; $W = 15$ Вт	14/[8]
ВЧ-разряд; $f = 40$ МГц; ГМДС + Ag; $P_{\text{общ}} = 6$ Па	$18,7 \pm 6,5$ (данная работа)

Из данных видно, что скорости осаждения даже для одного мономера критическим образом зависят от параметров эксперимента и могут отличаться в десятки раз. С точки зрения достижения максимальных скоростей осаждения в ВЧ-разряде, по-видимому, следует рекомендовать уменьшение частоты и повышение мощности разряда. Однако в данном случае нас интересовали не наибольшие скорости, а значения, соизмеримые по порядку величины со скоростями магнетронного распыления атомов металлов в той же экспериментальной установке (при этом верхний фланец на рис. 1 заменяли магнетронным распылительным устройством). По этой же причине, чтобы иметь возможность последующего введения металлов в пленку методом магнетронного распыления, необходимо было поддерживать низкое давление газа в реакторе и не уменьшать долю аргона в смеси в пользу мономера.

Полученные пленки исследовались методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектрах (рис. 3) наряду с характерными полосами поглощения мономера 1256, 1056 и 844 см⁻¹ наблюдались полосы 800 и 1032 см⁻¹, подтверждающие образование полимера и связанные, соответственно, с крутильными колебаниями метильных групп во фрагментах Si-CH₃, Si-(CH₃)₂ и маятниковыми колебаниями CH₃-групп во фрагментах Si-(CH₂)_n-Si. Наблюдаемые эффекты позволяют предположить, что под действием активных частиц плазмы происходят распад молекулы мономера на отдельные фрагменты, отрыв водорода от метильных групп и рекомбинация полученных фрагментов с образованием новых химических связей. Регистрируемый в ИК-спектре широкий интенсивный максимум поглощения в области вблизи 1000 см⁻¹ характеризует сильное поперечное связывание в материале, приближающее его структуру к неорганической. Об этом также косвенно свидетельствует тот факт, что пленки, полученные при достаточно больших временах нанесения (порядка 1,5-2 ч) и имеющие

толщину около 2 мкм, совершенно не растворялись в кислотах и органических растворителях. Элементный химический анализ пленок позволил установить, что среднее для нескольких проб соотношение C:H:Si:O составляет 4,9:1,5,2:3,4. Это соответствует одной из предлагаемых в работе [4] брутто-формул для плазменно-полимеризованного ГМДС $C_{3,5}H_{10}Si_2O_2$, согласно которой соотношение элементов C:H:Si:O = (3,6+6):1,5,6:3,2. Пленка такого состава может иметь структуру, близкую к модели, рассматриваемой в работе [9]. Недостатком такой модели является отсутствие поперечных связей Si-(CH₂)-Si (см. рис. 3 в [9]), образование которых многие авторы считают преобладающим процессом при плазменной полимеризации метилсилоксанов и наличие которых подтверждается наблюдаемыми ИК-спектрами.

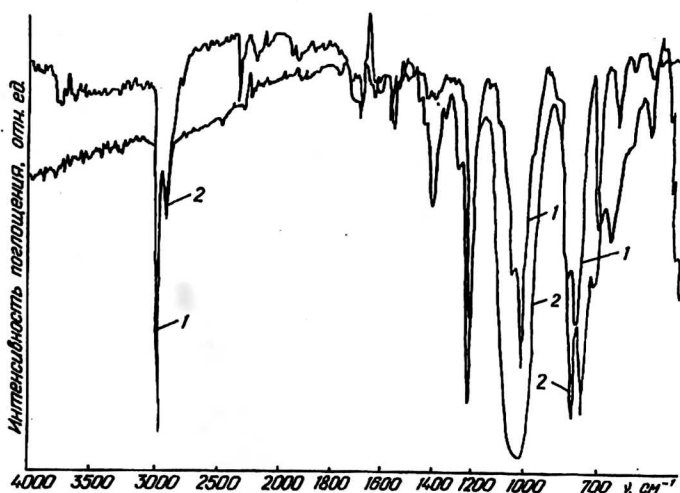


Рис. 3. ИК-спектры поглощения мономера и полимерной пленки: 1 — мономер; 2 — полимерная пленка

Из других свойств контролировали поверхностное сопротивление пленок, которое было не менее 10^9 Ом-см, и гидрофильные свойства. Методом проекции капли на экран измеряли контактный угол смачивания поверхности дистиллированной водой. Для свежесажженной пленки характерна низкая поверхностная энергия; капля практически не растекается до ее полного высыхания. Полученные данные для пленки ПГМДС, осажденной на полиэтилен, следующие:

Поверхность	Угол смачивания θ , град
Полиэтилен	78—80
Свежесажженная пленка ПГМДС на полиэтилене	90—95
Пленка ПГМДС на полиэтилене после длительного хранения	65—75

Улучшение смачиваемости после длительного хранения может быть связано с наличием в плазменно-полимеризованных пленках значитель-

ного количества свободных радикалов, которые способны вызывать их окисление с образованием карбонильных и гидроксильных групп при контакте с атмосферным воздухом. В то же время в ИК-спектрах таких пленок не произошло изменений по сравнению с только что осажденными.

Таким образом, в используемых экспериментальных условиях удастся с достаточно хорошей воспроизводимостью наносить на различные подложки полимерную матрицу известного состава. Полученные на данном этапе результаты работы могут служить основой для дальнейшей разработки методики и исследования процесса плазменного осаждения металлсодержащих полимерных пленок.

Литература

1. Biedermann H. // Progr. Colloid. Polym. Sci.. 1991. V. 85. P. 118.
2. Осада Н. // Высокомолекулярные соединения. 1988, Т. XXXA. №. 9. С. 1815.
3. Словецкий Д. И. // В сб.: Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. — М.: Энергоатомиздат, 1990. Вып. 16. С. 156.
4. Ясуда Х. Полимеризация в плазме: Пер. с англ. / Под ред. В. К. Потапова. — М.: Мир, 1988. — 376 с.
5. Айвазов В. Я., Кобка В. Г., Перова Л. В. // Электронная техника. Сер. 6. Микроэлектроника. 1968. Вып. 5. С. 22.
6. Ткачук Б. В., Бушин В. В., Колотыркин В. М., Сметанкина Н. П. // Высокомолекулярные соединения. 1967. Т. А9. С. 2018.
7. Sahli S., Segui Y., Hadj Moussa S., Djouadi M. A. // Thin Solid Films. 1992. V. 217. № 1—2. P. 17.
8. Sachdev K. G., Sachdev H. S. // Ibid. 1983. V. 107. P. 245.
9. Wrobel A. M., Kryszewski M. // Progr. Colloid. Polym. Sci. 1991. V. 85. P.91.

Работа доложена на 2-м Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC-95)

Статья поступила в редакцию 20 июля 1995 г.

PREPARATION OF SILOXANE THIN POLYMER FILMS BY PLASMA POLYMERIZATION

Yu. A. Sokolova, V. F. Sokolov

Ivanovo State Academy of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

R. f. plasma have been used for polymeric film deposition from hexamethyldisiloxane. Film deposition rates on various substrates have been measured by laser interference method. IR-spectra, composition and wettability of films obtained have been studied.