

У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXVI

1967 г.

Вып. 8

УДК 541.6 : 542.952.6

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОНОВ, УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО СВЕТА И В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

B. M. Колотыркин, A. B. Гильман и A. K. Цапук

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1380
II. Получение полимерных пленок при облучении электронами поверхности твердого тела	1381
1. Влияние различных факторов на скорость образования полимерных пленок под действием электронного удара	1382
2. Механизм образования полимерных пленок	1386
3. Структура и свойства пленок	1389
III. Получение полимерных пленок в тлеющем разряде	1393
IV. Получение полимерных пленок под действием ультрафиолетового света	1400
V. Применение пленок	1402

I. ВВЕДЕНИЕ

Получение полимерных продуктов на твердых поверхностях из низкомолекулярных органических соединений под действием электронного удара, УФ света и в тлеющем разряде представляет интерес как с теоретической точки зрения, так и с точки зрения практического использования этого эффекта. В этих условиях пленки могут быть получены практически из любого органического соединения, в то время как при использовании обычных методов полимеризации или поликонденсации решающую роль играет наличие в молекулах ненасыщенных связей, циклов или определенных функциональных групп. Установление механизма химических реакций, которые протекают при действии активных частиц на адсорбированный слой и приводят к образованию на поверхности полимерных пленок, представляет весьма сложную задачу. Необходимо учитывать, что образующийся полимер также подвергается действию ионов и электронов, которое может вызвать образование свободных макрорадикалов и протекание реакций деструкции и поперечного сшивания. Ввиду такой сложности и многообразия реакций, протекающих в рассматриваемых условиях и приводящих к образованию полимерных пленок, в настоящее время имеются только качественные суждения об их механизме.

Рассматриваемый метод уже нашел практическое применение для получения изоляционных и антикоррозионных покрытий. Получаемые этим методом на поверхности твердого тела тонкие полимерные пленки отличаются высокой термической стойкостью, химической устойчивостью к кислотам, щелочам и органическим растворителям, хорошей адгезией, а также однородностью и отсутствием пор. Указанные свойства пленок, их высокие диэлектрические характеристики и возможность создания в специальных условиях пленок полупроводникового характера позволяют говорить о широких перспективах применения метода в различных областях техники и особенно в микроэлектронике.

В настоящем обзоре будут последовательно рассмотрены возможности и условия получения полимерных пленок на твердых поверхностях при электронном ударе, в тлеющем разряде и под действием УФ света. Отдельно будут обсуждены вопросы, связанные с возможностями практического использования данного метода.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ЭЛЕКТРОНАМИ

Образование полимерных пленок на твердых поверхностях под действием электронов происходит уже при небольших концентрациях органического вещества в газовой фазе, соответствующих давлениям 10^{-4} мм рт. ст. и ниже. Следовательно, процессы, обуславливающие рост пленки, протекают главным образом в адсорбированном слое, поскольку вероятность взаимодействия электронов с молекулами в газовой фазе при столь низких давлениях крайне мала. Взаимодействие электронов с сорбированными молекулами может иметь следствием, с одной стороны, уменьшение концентрации молекул в адсорбционном слое, а, с другой стороны, приводит к образованию полимерных отложений на местах, подвергшихся бомбардировке электронами.

Качественно механизм этих процессов в настоящее время представляется следующим образом. Десорбция молекул в газовую фазу может иметь место только при неупругом соударении электронов с молекулами: в противном случае передача кинетической энергии слишком мала для отрыва молекул от поверхности. При неупругом соударении в сорбированных молекулах возможно возбуждение электронных уровней, которое может привести к диссоциации молекул на осколки (ионы и радикалы). Осколки, которые обладают кинетической энергией, достаточной для преодоления связи с поверхностью, десорбируются. Те же осколки, которые не получили при распаде достаточной кинетической энергии, остаются на поверхности и могут вступать в реакции друг с другом или с молекулами исходного вещества, что приводит к образованию на поверхности твердых полимерных отложений. Отсюда следует, что взаимодействие электронов с сорбированными молекулами органических веществ может одновременно приводить к десорбции частиц в газовую фазу и к образованию полимерных отложений на поверхности. В дальнейшем мы будем рассматривать только одну сторону этого процесса — отложение полимерных пленок. Следует, однако, указать, что в настоящее время весьма интенсивно исследуют и процессы десорбции молекул под действием электронов; это представляет определенный интерес для понимания процессов, происходящих при гетерогенном катализе, и для радиационно-химических реакций на поверхности твердого тела. Исследования показали, что: 1) вероятность десорбции молекул под действием электронов мала¹ — от 10^{-3} до 10^{-5} , а вероятность десорбции положительных ионов имеет еще более низкое значение², в то время как вероятность десорбции молекул под действием ионов приближается к единице³; 2) потенциалы появления ионов из адсорбированных молекул меньше, чем потенциалы появления тех же ионов из молекул в газовой фазе. Этот факт говорит о том, что адсорбция значительно изменяет энергетическое состояние адсорбированных молекул по сравнению с их энергетическим состоянием в газовой фазе^{1, 4}; 3) кривые десорбции в зависимости от энергии электронов имеют максимумы, положение которых в большинстве случаев хорошо согласуется с функциями возбуждения соответствующих молекул в газовой фазе⁵. Эти данные подтверждают, что десорбция обусловлена диссоциацией возбужденных молекул и ио-

нов на нейтральные и заряженные частицы; 4) при малых энергиях электронов ($E < 6\text{eV}$) десорбируемые молекулы по своей природе не отличаются от исходных, это указывает, по-видимому, на то, что в данном случае десорбция обусловлена простой диссоциацией комплексов, образованных сорбированными молекулами с атомами подложки⁶.

В работах⁷⁻⁹ была показана возможность получения привитых полимерных слоев на поверхности различных неорганических веществ при облучении последних быстрыми электронами (700 kV и более) в присутствии газообразных мономеров. Однако условия, в которых протекает полимеризация в этом случае (высокая проникающая способность излучения, большая упругость пара мономера), принципиально отличны от условий, принятых в работах, посвященных действию электронного удара, и поэтому результаты этих работ здесь не рассматриваются.

1. Влияние различных факторов на скорость образования полимерных пленок под действием электронного удара

Отложение полимерных покрытий на поверхностях, облучаемых электронами в вакууме, было обнаружено еще в 30-е годы.

Стюарт¹⁰ наблюдал образование изолирующих отложений при бомбардировке металлических подложек электронным и ионным пучками. Было измерено электрическое сопротивление пленок и напряжение пробоя, а также показано, что пленки термостойки до температуры 450°.

Дальнейшее развитие работы в этом направлении получили главным образом в связи с наблюдениями, сделанными при исследовании различных образцов в электронном микроскопе. Было установлено, что в условиях облучения в электронном микроскопе образцы с течением времени покрываются коричневым налетом и изменяют свои размеры. Это явление отметили многие исследователи¹¹⁻¹⁴. Кениг и Винклер^{15, 16} обнаружили, что при исследовании образцов органического происхождения в электронном микроскопе образуется уголь. Коцслет¹⁷ наблюдал образование полимерных отложений на образцах из окислов никеля, молибдена и магния.

Одним из первых это явление специально исследовал Ватсон¹⁸, который определял в электронном микроскопе размеры частиц сажи. Он обнаружил, что с течением времени размеры частиц увеличиваются за счет образования на них светло-коричневой пленки. По предположению автора, эта пленка образовывалась на образцах в результате действия электронного пучка на пары органических веществ.

В работе Хиллера¹⁹ было проведено исследование химических свойств образующейся пленки и кинетики ее роста в зависимости от различных факторов. Было показано, что пленка нерастворима в обычных органических растворителях, сильных кислотах и щелочах, имеет аморфную структуру и всегда содержит в своем составе углерод. Скорость роста пленки пропорциональна интенсивности облучения в первой степени, не зависит от материала подложки и падает со временем; однако, если на некоторое время облучение прекратить, а затем начать его снова, то скорость роста достигает первоначальной величины. Это объясняется, по мнению автора¹⁹, тем, что скорость заполнения поверхностного слоя молекулами мала. Хиллер пришел к выводу, что образование пленки происходит только при наличии трех факторов: паров, способных дать полимерное вещество, поверхности, на которой оно образуется, и электронного пучка. При этом предполагалось, что поверхность при облучении активируется и действует как катализатор. Что касается путей поступления молекул органических веществ в газовую fazу, то их может

быть два: самопроизвольная диффузия из металлических прокладок, стенок и смазки и обезгаживание металлических частей прибора под действием электронной бомбардировки. Для предотвращения образования пленки автор рекомендует прежде всего устраниить поступление органических веществ в газовую фазу.

В работе Энноса²⁰ на специально сконструированной установке были исследованы причины отложения пленок на твердых поверхностях и методы их устранения. На основании прямых измерений толщины пленок было установлено, что рост пленок происходит со скоростью 1 Å/сек. при плотности тока 0,5 мА/см², энергии электронов 40—75 кэВ и давлении 10⁻⁵ мм рт. ст. Автор²⁰ показал, что скорость роста пленки не зависит от времени облучения и энергии электронов в области 40—75 кэВ, хотя сильно зависит от температуры подложки. Обсуждая механизм образования пленок, автор пришел к заключению, что отложения образуются при взаимодействии органических молекул с электронным пучком на поверхности подложки, где за счет адсорбции имеется значительная концентрация молекул углеводородов. Это же точки зрения на механизм образования полимерных отложений придерживается и Пул²¹, который подчеркивает, что даже при давлении органических веществ 10⁻⁴ мм рт. ст. и выше все процессы, обуславливающие образование пленки, происходят на поверхности, а не в газовой фазе.

Для объяснения этого явления еще ранее высказано несколько предположений. Ватсон¹⁸ полагал, что образование пленок обусловлено ионами, образующимися в атмосфере остаточного газа и откладывающимися на подложке вблизи электропроводящей поверхности. Однако подсчет осаждения за счет ионов, образующихся в остаточных газах, дает для скорости реакции значения на несколько порядков более низкие, чем наблюдавшиеся экспериментально.

Косслет¹⁷ предположил, что причиной образования пленки является эжекция адсорбированного вещества, а возможно, и самого металла из сетки держателя образца при электронной бомбардировке.

Хэфер²² отметил, что отложение вещества на подложке может происходить не только за счет реакций электронов и ионов с адсорбированными молекулами, но также и вследствие катодного распыления. Эллис²³, как и большинство исследователей, считал, что пленка образуется за счет осмоления органических веществ под действием электронного пучка, с той только разницей, что пополнение числа адсорбированных молекул происходит в основном за счет миграции молекул на поверхности, а пополнение из газовой фазы играет значительно меньшую роль. Однако Эннос²⁰ на основании результатов своих опытов пришел к противоположному выводу,— что пополнение числа адсорбированных молекул за счет поверхностной миграции играет лишь незначительную роль по сравнению с пополнением из газовой фазы.

Таким образом, изучение причин загрязнения образцов в электронном микроскопе и нахождение условий, при которых оно было бы минимальным, привело к установлению того важного факта, что образование полимерных отложений происходит при взаимодействии электронов с молекулами в поверхностном слое.

В последующих работах, когда опыты проводили как на специально сконструированных установках, так и на электронных микроскопах, были количественно и более детально изучены кинетические закономерности образования пленок и факторы, влияющие на скорость роста. Методики проведения опытов подробно описаны в оригинальных работах, поэтому здесь они лишь упоминаются. Толщину пленок определяли интерферометрически^{24, 25}, пьезокварцевым методом²⁶ и взвешиванием²⁷. В каче-

стве подложек применяли пленки из напыленного металла^{28, 29} и диэлектрики²⁵ (кварц, стекло). Опыты проводили в основном в атмосфере паров определенных органических веществ, но в некоторых работах использовалась атмосфера остаточных газов вакуумных установок, всегда содержащих углеводороды.

В работе³⁰ изучали относительную способность различных органических веществ загрязнять вакуумные установки. Вещества вводили в чистую вакуумную систему, а затем определяли характеристики полимерных отложений, образующихся на поверхностях, бомбардируемых электронами. Порядок уменьшения склонности к образованию пленок следующий: углеводородное масло диффузионных насосов, вакуумные смазки, различные типы резиновых прокладок, силиконовое масло и вакуумный воск. В этой же работе были выполнены опыты по изучению зависимости скорости отложения от температуры. Было показано, что увеличение температуры до 200° уменьшает скорость роста пленок в 10 раз. Такое же действие оказывает холодная ловушка при —15°.

Влияние температуры подложки на скорость образования пленок на поверхности для различных органических соединений было исследовано также в работах^{20, 24, 26, 30, 31–34}. Лейзенганг и Шотт³² изучали влияние температуры на скорость загрязнения образца в электронном микроскопе и установили, что с ростом температуры эта скорость уменьшается. Кристи²⁵ изучал скорость образования пленок из силиконового масла DC704 в зависимости от плотности тока электронов при разных температурах подложки и подтвердил тот факт, что повышение температуры уменьшает скорость роста пленки. В работе Халлера и Уайта²⁶ была изучена зависимость скорости полимеризации бутадиена от его давления в газовой фазе (в пределах $1 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.) и установлено, что во всей области исследованных давлений скорость уменьшается с повышением температуры.

Влияние природы подложки на скорость образования полимерных отложений было исследовано в работах^{19, 21, 35}. В работе²¹ были проведены опыты с подложками из серебра, стали, меди, никеля и сплава меди с никелем, и никакой зависимости скорости роста пленки от материала подложки обнаружено не было. Это подтверждают также и результаты работы¹⁹. В работе³⁵ в электронном микроскопе было изучено образование пленок на подложках из никеля, меди, платины, серебра, железа, стекла и на кристаллах ИaCl, однако определенных заключений о влиянии подложки на скорость образования пленки сделано не было. Отсутствие зависимости между природой подложки и скоростью роста пленки, наблюдавшееся в цитируемых работах, связано, по-видимому, с явлением, обнаруженным впоследствии Манном³⁶, который изучал вторичную электронную эмиссию из полимерных пленок под действием электронного пучка. Он нашел, что до толщины пленки 25 Å имеет место вторичная эмиссия одновременно и из растущей пленки, и из подложки, в то время как при больших толщинах пленок вторичная эмиссия наблюдается только из самих растущих пленок. Было показано, что при положительном потенциале подложки относительно ускоряющего электрода электронной пушки (что обычно имеет место во всех опытах) вторичные электроны также играют определенную роль в процессе формирования пленки. Из этой работы можно заключить, что материал подложки может оказывать влияние на скорость роста пленки только на первых стадиях процесса.

В работах^{25–27, 37} было исследовано влияние давления паров органических веществ. Халлер и Уайт²⁶ определяли зависимость скорости роста пленок от давления бутадиена в пределах $1,3 \cdot 10^{-6} \div 3,2 \cdot 10^{-4}$ мм

рт. ст. и нашли, что скорость роста увеличивается с повышением давления лишь до определенного предела; при этом чем выше ток электронов, тем при больших давлениях наступает это насыщение (рис. 1). Аналогичные данные по влиянию давления были получены в работе²⁷, в которой исследовано поведение силиконового масла, а также в работах^{19, 25}. В работе³⁷ не обнаружена зависимость скорости роста пленки от давления бутадиена. Это, по-видимому, связано с тем, что в данном

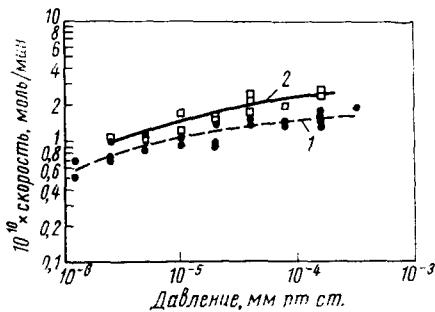


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации бутадиена от давления:
1 — 400 μA , 2 — 800 μA

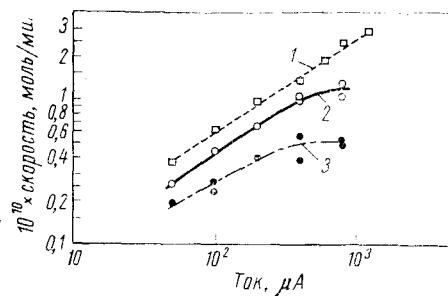


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации бутадиена от силы тока: 1 — $p = 1,6 \cdot 10^{-4}$, 2 — $p = 4,0 \cdot 10^{-5}$, 3 — $p = 1,3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

случае опыты проводили при высоких давлениях, где скорость роста перестает зависеть от давления.

Влияние плотности тока электронного пучка на скорость образования пленок исследовано в работах^{19, 24–26, 32}. В работе Кристи²⁴ было установлено, что скорость роста пленок из силиконового масла нелинейно зависит от тока электронного пучка, достигая насыщения при определенных значениях тока. Халлер и Уайт²⁶ показали, что скорость образования пленок из бутадиена пропорциональна корню квадратному из плотности тока. При больших значениях плотности тока имеется тенденция к выходу соответствующих кривых на плато, причем чем выше давление, тем при больших значениях плотности тока это достигается (рис. 2). Аналогичные результаты при изучении влияния плотности тока на скорость образования пленок были получены в работах³², а также в более поздних работах^{38, 39}.

До настоящего времени не проведено детального изучения зависимости скорости роста пленок от энергии электронов. Выполнены лишь отдельные работы, где эта зависимость исследована только в узком интервале энергий. Так, в работе²⁰ показано, что скорость образования пленки при постоянных значениях плотности тока и давления не зависит от энергии электронов в интервале 40—75 keV. В работе²⁷ найдено, что изменение энергии электронов в пределах 200—600 eV не влияет на скорость образования пленок из силиконового масла. В работе Майера³⁸, который проводил опыты в зеркальном электронном микроскопе, эта зависимость исследована при малых энергиях электронов (6—25 eV). Было найдено, что в этой области скорость образования пленок зависит от энергии электронов, возрастающая с увеличением последней.

Исследование влияния продолжительности облучения на скорость образования пленок было проведено в работах^{20, 24, 26, 27, 38}. Установлено, что в исследованных интервалах времени скорость роста пленок не зависит от продолжительности облучения. В работах^{24, 27} было определено, что постоянная скорость роста сохраняется для толщин пленок в несколько тысяч ангстрем.

В работах^{24, 40} было показано, что облучением поверхностей твердых тел электронами в атмосфере паров металлоорганических соединений (а также паров неорганических солей типа SnCl_2) можно получить пленки или полупроводникового характера, или металлические. В работе Бэкера и Морриса⁴⁰ было показано, что при более жестких условиях опыта (энергия электронов до 1 keV, плотность тока $\sim 5 \text{ mA/cm}^2$), разложение паров металлоорганических соединений ($\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$), происходит до образования на поверхности подложки пленки из чистого металла. При разложении на поверхности кварца молекул тетрабутилолова²⁵ $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ были получены пленки не из чистого олова, а из полибутилолова, обладающие полупроводникющими свойствами. Было показано, что как скорость роста, так и состав образующихся пленок зависят от давления паров тетрабутилолова в газовой фазе, плотности тока и температуры подложки. Одновременно в этой работе было исследовано образование пленок олова путем разложения электронами молекул SnCl_2 на подложке из кварца.

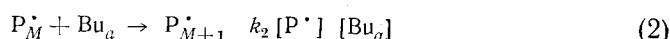
2. Механизм образования полимерных пленок

Большинство исследователей считают, что образование полимерных пленок происходит за счет процессов, протекающих в поверхностном слое в результате взаимодействия сорбированных молекул с электронами. Более детально механизм образования пленок был рассмотрен в работах^{24, 26, 37, 41}. Предполагается, что процесс состоит из двух стадий: 1) образование на поверхности активных центров (радикалы и ионы) в результате взаимодействия электронов с сорбированными молекулами и 2) реакция сорбированных молекул с этими активными центрами. Так, в частности, было интерпретировано образование на поверхности полибутидиеновых пленок^{26, 37, 41}. Авторы этих работ считают, что полимеризация бутадиена происходит первоначально на поверхности субстрата и продолжается по мере роста пленки за счет взаимодействия молекул адсорбированного газа с активными центрами поверхности полимера.

Относительно того, играют ли главную роль в процессе ионы или радикалы, в литературе нет единого мнения. Ряд исследователей полагает, что процесс идет по радикальному механизму. К такому заключению пришел Кристи²⁴. Исследуя поведение силиконового масла, он нашел, что образование полимера происходит в результате рекомбинации свободных радикалов, полученных под действием электронов на адсорбированные молекулы. Халлер и Уайт²⁶ приводят в своей работе доказательства того, что полимеризация бутадиена на поверхности происходит по ионному механизму. Наиболее вероятно, что в образовании пленок могут играть роль оба механизма полимеризации с преобладанием одного из них в зависимости от условий опыта и природы молекул исходного вещества.

Схематически оба механизма полимеризации рассмотрены в работе²⁵ для случая полимеризации бутадиена на поверхности уже образованной пленки.

Радикальный механизм полимеризации может быть описан следующими уравнениями:



где P — молекула полимера, Bu_a — молекула адсорбированного бутадиена, P_M , P_N — молекулы полимера на поверхности, состоящие соответственно из M и N мономерных единиц; k_1, k_2, k_3 — константы скоростей реакций (1), (2), (3) соответственно.

Полагая, что размер радикала не влияет на его химические свойства и что концентрация адсорбированного мономера является постоянной, скорость полимеризации можно записать в виде:

$$r = -\frac{\alpha [Bu_a]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} I [Bu_a] \quad (A)$$

Соотношение между давлением бутадиена в газовой фазе и концентрацией его молекул $[Bu_a]$ на поверхности определяется изотермой адсорбции.

Ионный механизм полимеризации представляется следующими уравнениями²⁶:



где P — молекула полимера, P^+ — молекула полимера с положительно локализованным зарядом на одном из поверхностных атомов углерода, e — падающий электрон, e_c — электрон в зоне проводимости, e_L — электрон в ловушке с энергетическим уровнем L' , лежащим ниже зоны проводимости с энергией E ; k_4, k_5, k_6, k_7, k_8 — константы скоростей соответствующих реакций. Уравнение (8) означает переход электрона проводимости в металлическую подложку s под действием градиента потенциала dv/dx . Если считать, что стадия (8) быстрая, то есть в полимере не будет большого накопления заряда, то

$$[P^+] = [e_c] + [e_L] \cong [e_L] \quad (10)$$

В предположении о постоянстве концентраций и о том, что стадия (7) намного быстрее стадии (6), скорость полимеризации можно выразить в следующем виде:

$$r = k_5 \sqrt{\frac{k_4 I}{k_7 \exp(-E_L/kT)}} [Bu_a] \quad (11)$$

При выводе этого уравнения, так же как и при выводе уравнения (A), не принимались во внимание такие реакции, как реакции образования поперечных и ненасыщенных связей и других реакций подобного характера, поскольку они не влияют на скорость полимеризации.

Как видно из уравнений (A) и (11), в обоих случаях скорость полимеризации пропорциональна концентрации сорбированных молекул бутадиена и корню квадратному из тока электронов, то есть вид зависимости r от $[Bu_a]$ и I не дает возможности судить о механизме полимеризации. Отсюда следует, что для выяснения механизма полимеризации необходимы дополнительные данные.

В настоящее время имеются экспериментальные результаты, однозначно указывающие на то, что в ряде случаев полимеризация по радикальному механизму может играть значительную роль. В работе Мейера³⁸ показано, что пленки могут быть получены при энергиях электронов ниже 6 eV, то есть при таких условиях, когда ионы не могут образоваться. В пользу этого механизма полимеризации говорит также тот факт, что образующиеся пленки содержат значительные концентрации свободных радикалов^{28, 29} (до 10^{18} спинов/ см^3). В работе Кристи²⁴ дано теоретическое выражение для скорости образования пленок по радикальному механизму, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными автора, полученными при исследовании паров силиконового масла. Авторы работ^{20, 21, 27} считают, что в исследованных ими случаях пленки образуются также преимущественно по радикальному механизму.

С другой стороны, Халлер и Уайт²⁶ в работе по полимеризации бутадиена на поверхности приводят экспериментальные данные в пользу ионного механизма. Для определения механизма полимеризации ими были проведены опыты с использованием вместо бутадиена смесей; кислород/бутадиен (1 : 4) и водород/бутадиен (4 : 1). Если предположить, что механизм полимеризации является радикальным, то присутствие кислорода должно привести или к полному подавлению полимеризации, или к снижению ее скорости; аналогичным образом должен влиять и водород, присутствие которого должно привести к увеличению скорости миграции свободных радикалов в полимере и увеличению k_3 в уравнении (3). Было обнаружено, однако, что в пределах ошибки опыта значения скоростей полимеризации чистого бутадиена и его смесей одинаковы в тех случаях, когда парциальные давления бутадиена в его смесях были равны его давлению в опытах по полимеризации чистого мономера. Это указывает, по мнению авторов, на то, что бутадиен полимеризуется по ионному механизму. В подтверждение данной точки зрения можно привести и тот факт, что время жизни положительных ионов в полимере, определенное в работах^{26, 37} с помощью пульсирующего электронного пучка, очень велико (порядка 1—3 минут).

Предыдущие рассуждения относились к полимеризации органических молекул на поверхности уже образовавшегося полимера. Что же касается вопроса об образовании первого слоя полимерной пленки непосредственно на поверхности чистого металла, то оказалось, что полимеризация проходит в этом случае намного быстрее, чем при образовании последующих слоев. Хирш⁴², сравнивая результаты своих опытов по получению полимерных пленок монослоиной толщины с результатами Энноса²⁰, исследовавшего образование пленок толщиной в несколько тысяч ангстрем в приблизительно равных условиях, установил, что скорость роста пленок в первом случае была примерно на два порядка выше. В работе Уайта³⁹ были установлено, что один падающий электрон вызывает в случае чистой поверхности металла полимеризацию 30 молекул бутадиена, в то время как на поверхности уже образованной пленки для полимеризации одной молекулы бутадиена требуется сто электронов. Такую разницу в скоростях образования первого слоя пленки по сравнению с образованием последующих слоев автор объясняет тем, что на поверхности чистого металла адсорбированные молекулы находятся в таком энергетическом состоянии, что необходимо лишь незначительное воздействие электронов, чтобы началась цепная реакция полимеризации. Следует иметь в виду также и то, что на большую скорость образования первых слоев пленки значительное влияние могут оказывать и вторичные электроны, выбиваемые из металла подложки, на что указано в работе³⁶.

3. Структура и свойства пленок

Структура полимерных пленок, полученных на поверхности при электронной бомбардировке, мало исследована. Рассматриваемый метод не позволяет, по-видимому, получать пленки упорядоченной структуры³⁸. Рентгенографические исследования показали, что пленки по своей структуре аморфны^{19, 33, 43–45}. В ряде работ для исследования структуры пленок был использован метод ИК спектроскопии. В работе²⁷ были сняты ИК спектры пленок, полученных в атмосфере силиконового масла на поверхностях из нержавеющей стали и оптически полированного кристалла NaCl. Было показано, что для пленок, полученных на обеих поверхностях, характерно наличие широкой полосы поглощения в области

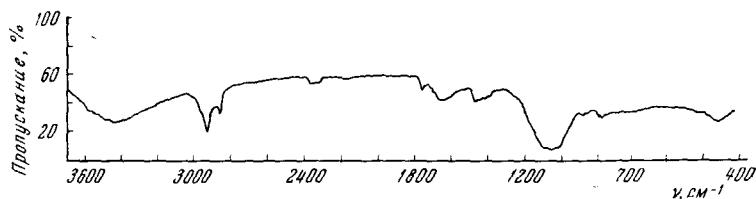
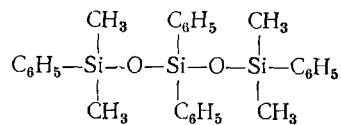


Рис. 3. Инфракрасный спектр пленки, полученной из силиконового масла

1050 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям группы Si—O—Si, а также полосы поглощения, отвечающих колебаниям связи Si—CH₃, деформационным колебаниям связи Si—O и колебаниям атома H в CH₂- и CH₃-группах. Кроме того, спектр поглощения пленки, полученной на металлической подложке, имел полосу поглощения в области 1750 см^{-1} , что указывает на присутствие в пленке карбонильных групп, и широкую полосу поглощения в области 3400 см^{-1} , отвечающую гидроксильной группе. Появление в пленке карбонильной и гидроксильной групп обусловлено, по-видимому, окислительными процессами, как и в случае облучения электронами обычных полимерных пленок^{46, 47}. Особый интерес представляет полоса поглощения в области 1620 см^{-1} для пленки, полученной на NaCl, и 1645 см^{-1} для пленки, полученной на металле, что указывает на наличие в пленках двойных связей. ИК спектр полимерной пленки, полученной на подложке из нержавеющей стали, представлен на рис. 3.

Возможная структура пленок, полученных из силиконового масла DC704, рассматривается в работе Холланда и Лауренсона³⁴. Химическая формула молекулы масла ($M=484$):



При действии разряда и γ -облучения на это соединение в газовой фазе было обнаружено большое количество H₂ и CH₄ и мало бензола. Из этого авторы делают вывод, что фенильная группа остается в молекуле полимера, а связь между мономерными звеньями осуществляется с помощью групп —CH₂— и —CH₂—CH₂—.

Физические и химические свойства пленок исследованы в работах^{19, 24, 42–44}. Было показано, что пленки, полученные из органических

соединений, всегда содержат в своем составе углерод и водород¹⁹, а иногда и кислород¹¹ и могут быть удалены с поверхности прогревом в воздухе при температуре красного каления^{10, 19}. Пленки нерастворимы в воде, обычных органических растворителях, а также в сильных кислотах и щелочах. Они обладают высокой термостойкостью^{10, 43, 44}, особенно пленки, полученные из силиконовых масел⁴³. Данный метод позволяет также получить особо тонкие пленки, обладающие хорошей однородностью³⁷, сплошностью^{24, 42}, адгезией к поверхности подложки^{27, 44} и высокими диэлектрическими свойствами^{24, 27}.

Электрофизические свойства пленок, полученных в атмосфере органических и силиконовых соединений, были изучены во многих работах^{10, 24, 27, 28, 29, 34}. Установлено, что полученные пленки обладают большими значениями удельного объемного сопротивления $R_{об}$ и напряжения пробоя^{24, 27}. В табл. 1 приведены оценочные значения удельного объемного сопротивления $R_{об}$, диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла

ТАБЛИЦА 1

$R_{об}, \text{ом}\cdot\text{см}$	ϵ	$\operatorname{tg} \delta$	$v_{пр}, \text{V}/\text{см}$
$1 \cdot 10^{-14}$	3—4	$<0,01$	$>10^6$

потерь $\operatorname{tg} \delta$ и напряжения пробоя $v_{пр}$, найденные в работе²⁷ для пленок из силиконового масла.

Было установлено, что электропроводность пленок изменяется в широких пределах в зависимости от энергии электронов, температуры и материала подложки. Пул²¹ показал, что

пленки с большим сопротивлением получаются при энергии электронов ниже 300 eV, выше этой величины получаются пленки с низким сопротивлением. Цинн³³ провел исследование влияния материала подложки на изоляционные свойства пленок. Оказалось, что хорошими изоляционными свойствами обладают пленки, полученные на алюминии и олове, средними — на свинце; пленки, полученные на золоте и серебре, изоляционными свойствами не обладают. Автор³³ высказал предположение о том, что хорошие изоляционные свойства пленок на алюминии и олове связаны с тонкими окисными пленками на границе металл — диэлектрик. В работе³⁴ были проведены опыты по установлению влияния температуры подложки на электропроводность пленки. Оказалось, что пленки, полученные при 240°, имеют сопротивление $6,5 \cdot 10^9 \text{ ом}/\text{см}^2$, а полученные при комнатной температуре $10^{13} \text{ ом}/\text{см}^2$. В то же время изоляционные свойства пленок, полученных при +50 и —196°, оказались одинаковыми. Авторы считают, что независимость электропроводности пленок от температуры в этом температурном интервале связана с тем, что коэффициенты прилипания молекул силиконового масла при этих температурах близки.

Холланд и Лауренсон³⁴ исследовали влияние добавок различных газов (кислорода, азота, водорода, углекислого газа и паров воды) в процессе получения пленок из силиконового масла на их диэлектрические свойства. Было найдено, что пленки, полученные с добавлением к парам силиконового масла, кислорода и паров воды, показывают большее сопротивление на воздухе, чем в вакууме, а пленки, полученные с добавлением азота, водорода и углекислого газа, наоборот, имеют большее сопротивление в вакууме. Последний результат авторы объясняют адсорбцией паров воды поверхностью пленки на воздухе. Было обнаружено также влияние добавок на диэлектрическую проницаемость ϵ пленок: пленки, полученные с добавлением CO₂, имели $\epsilon=2,3$, а с добавлением H₂ — $\epsilon=4,0$.

В последнее время значительно возрос интерес к изучению механизма прохождения тока через тонкие изолирующие пленки, в том числе полимерные, что обусловлено главным образом возникшей необходимостью создания на их основе управляемых источников тока, таких как эмиссионные устройства с холодным катодом и туннельные триоды. Принцип работы таких устройств обсуждается в работе⁴⁸. В литературе рассматриваются, в основном, два механизма переноса электронов через тонкие изолирующие пленки: прохождение тока за счет туннельной эмиссии электронов и за счет эмиссии Шоттки, причем эти механизмы можно различить по зависимости тока от напряжения и температуры (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Зависимость тока от напряжения и температуры для двух механизмов переноса электронов

Механизм	Зависимость силы тока от напряжения	Зависимость силы тока от температуры
Туннельная эмиссия	$I \sim V$ для $I < \Phi$ $I \sim V^2 e^{-\text{const}/V}$ для высоких V	отсутствует
Эмиссия Шоттки	$I = a \exp(B \cdot V^{1/2})$	$I \sim T^2 e^{-\text{const}/T}$

Φ — работа выхода между металлом и полимерной пленкой; a , B — константы.

Перенос тока за счет туннельного эффекта не зависит от температуры и наблюдается в чрезвычайно тонких пленках ($\sim 100 \text{ \AA}$), когда длина свободного пробега электронов в пленке сравнима с ее толщиной. Перенос тока по механизму Шоттки имеет место для более толстых пленок и сильно зависит от температуры.

Механизм прохождения тока через тонкие полимерные пленки и их электрические свойства были изучены в работах^{28, 29, 49}. В работе Манна²⁸ были исследованы электрические свойства пленок, полученных в парах силиконового масла DC704. Было проведено измерение тока в системе М—П—М в интервале толщин пленок 500—2500 \AA в зависимости от напряжения и температуры (система состояла из полимерной пленки П, заключенной между двумя напыленными металлическими электродами М). Было установлено, что при напряжениях до 5 В плотность тока изменяется экспоненциально с напряженностью электрического поля и не зависит от толщины пленки. При увеличении напряжения выше 5 В ток уменьшается и полностью исчезает при ~ 6 В. Типичная кривая, показывающая изменение плотности тока I в зависимости от напряжения, приведена на рис. 4.

Было показано, что электропроводность пленок сильно зависит от температуры в области больших напряжений, однако при малых напряжениях в области эффекта отрицательного сопротивления электропроводность от температуры не зависит. Кристи²⁹ исследовал электрические свойства аналогичных пленок в области толщин 50—150 \AA и нашел, что при небольших напряжениях (< 1 В) ток растет линейно с напряжением, а при больших следует закону $\ln I \sim V^{1/2}$. В работе⁴⁹ исследована электропроводность полимерной пленки толщиной 100 \AA и показано, что $\lg I \sim V^{1/2}$ при изменении напряжения от 0,04 до 1 В. Температурная зависимость тока для этой пленки приведена на рис. 5. Отклонение приведенной на этом рисунке зависимости от линейной объясняется тем, что

перенос электронов осуществляется по смешанному механизму: на ток, обусловленный эмиссией Шоттки, накладывается ток за счет туннельной эмиссии, который дает особенно большой вклад при низких температурах.

В работах^{28, 29} было исследовано влияние старения пленки на воздухе на ее электрические свойства. Было установлено, что пребывание

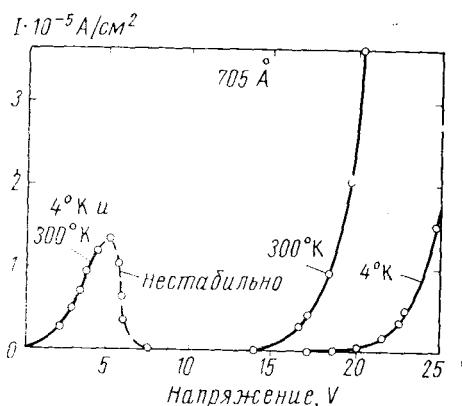


Рис. 4. Зависимость плотности тока от напряжения в системе М—П—М

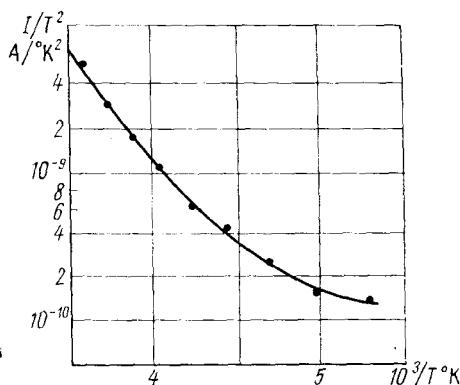


Рис. 5. Зависимость силы тока от температуры для пленки, полученной из силиконового масла DC704

пленок на воздухе приводит к постепенному смещению их вольтамперных характеристик вправо с одновременным увеличением емкости системы М—П—М (рис. 6). Помещение системы в экскатор приводило к изменению ее электропроводности, аналогичному изменению ее на воздухе, в то время как емкость в этих условиях со временем не изменялась. Однако для системы, помещенной в вакуум или в атмосферу сухого азота, не было найдено изменений во времени ни для электропроводности, ни для емкости.

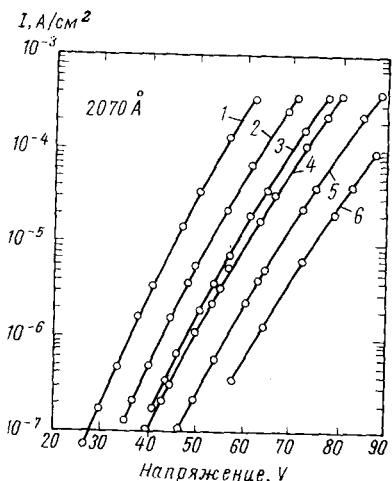


Рис. 6. Зависимость плотности тока от напряжения со временем пребывания пленки на воздухе:
1—5 мин., 2—26 часов, 3—72 часа, 4—96 часов, 5—192 часа, 6—360 часов

автор^{28, 29} приходит к заключению, что изменение проводимости системы М—П—М в атмосфере воздуха связано с адсорбцией и диффузией молекул кислорода в пленку через электроды, а изменение емкости системы обусловлено адсорбцией паров воды. Было обнаружено также, что изменение электропроводности пленок на воздухе происходит симбатно с изменением концентрации свободных радикалов, образующихся в пленке в процессе ее получения (пленки содержат большие концентрации свободных ра-

дикалов $\sim 10^{18}$ спинов/ см^3). Это указывает на то, что механизм электропроводности в пленках связан со свободными радикалами и что, по-видимому, радикалы в данном случае играют роль ловушек электронов.

III. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Химические реакции, приводящие к получению полимерных пленок в тлеющем разряде, значительно сложнее и многообразнее, чем реакции, протекающие под действием электронного пучка. Это обусловлено как большими давлениями (~ 1 мм рт. ст. и плотностями тока ($0,1$ — 1 mA/cm^2), так и распределением электронов по энергиям в зоне разряда. Распределение по энергиям приводит к тому, что в молекулах сложных органических веществ уже при первичном акте взаимодействия возбуждаются различные электронные состояния, в результате чего образуются разнообразные осколки диссоциации. Кроме того, распад органических молекул может вызываться действием свободных радикалов и атомов водорода, образовавшихся в результате первичных реакций, так как большие давления в зоне разряда способствуют протеканию вторичных процессов в газовой фазе. Из этого следует, что то большое разнообразие химических превращений, которое обычно претерпевают молекулы органических соединений под действием тлеющего разряда, не всегда вызывается действием самого разряда, но часто является следствием протекания различных вторичных процессов, вызванных действием разнообразных нейтральных частиц. Особенно большое влияние на химические реакции в разряде могут оказывать, по-видимому, атомы водорода, так как в последнее время установлено, что они могут обладать большими запасами энергии, близкими к потенциальному ионизации атома водорода, причем сечение реакций с участием таких возбужденных частиц намного превышает обычные газокинетические сечения⁵⁰.

Из вышеизложенного следует, что в тлеющем разряде образование пленок на поверхности может вызываться не только заряженными частицами, как это имеет место под действием электронов и ионов, но также и активными нейтральными частицами, образующимися в зоне разряда, причем концентрация их в плазме намного превышает концентрацию заряженных частиц. Не исключена возможность, что определенную роль в инициировании процесса на поверхности может играть УФ излучение, возникающее при спонтанной потере возбуждения частицами.

Еще в 1874 г. Тэнард⁵¹ и де Вайд⁵² отметили, что при действии электрического разряда на пары углеводородов наблюдается образование каких-то твердых отложений на стенках аппаратуры. Позднее, уже в 30-е годы, при изучении химического действия тлеющего разряда на метан⁵³, показано, что в отрицательном разряде при температуре жидкого воздуха метан претерпевает диссоциацию, а затем конденсацию. При комнатной температуре на стенках образовывались тусклые-желтые отложения, которые были инертны по отношению к обычным растворителям.

Аустин и Блэк^{54, 55} изучали химическое поведение некоторых циклических углеводородов в разряде Тесла. Было найдено, что на стенках реакционных сосудов образуется покрытие, подобное шеллаку, и, кроме того, твердые продукты реакции конденсируются в ловушке с жидким азотом. При изучении поведения циклогексана, бензола, толуола и *p*-ксилола в условиях опыта на стенках образовывались тонкие пленки, похожие на пленки из шеллака, иногда красно-коричневого или черного цвета, а иногда почти бесцветные. Свежеприготовленные пленки имели хорошую адгезию к поверхности, но при стоянии отслаивались и растрескивались. Пленки не растворялись в спирте, ацетоне, эфире, бензине, бензоле, толуоле и ксилоле, а также в воде, не изменялись под

действием обычных кислот и щелочей. Изучение элементарного состава пленок показало, что в них наряду с углеродом и водородом содержится также и кислород. На основании анализа полученных данных авторы предложили следующие формулы для твердых веществ, входящих в состав пленок: в случае бензола $(C_9H_7O_2)_x$, толуола $(C_{21}H_{19}O_3)_x$ и ксилона $(C_{19}H_{19}O_3)_x$.

Линдер и Дэвис⁵⁶ исследовали поведение в разряде 57 различных углеводородов. Почти во всех случаях они обнаружили образование твердых продуктов на катоде, аноде и стенках разрядной трубки. Эти продукты были темно-коричневого или черного цвета, большей частью воскообразные, но иногда и хрупкие. По-видимому, они содержали много углерода, хотя при анализе полностью не сгорали.

Стюард¹⁰ при работе в разряде в вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст. получил пленки, обладающие изолирующими свойствами и нерастворимые в обычных растворителях. Автор пришел к выводу, что эти пленки углеводородного происхождения, образовавшиеся, по-видимому, из остаточных газов, а также паров вакуумной смазки.

В настоящее время полимерные пленки в разряде получают обычно под колпаком вакуумной установки при давлении порядка $10^{-3} \div 10^{-1}$ мм рт. ст.⁵⁷⁻⁶⁹. В качестве примера рассмотрим установку для получения тонких полимерных пленок, запатентованную Дженирал Электрик компани⁶⁸. Схема установки представлена на рис. 7. Давление под колпаком $\sim 0,02$ мм рт. ст., электроды расположены на расстоянии 16 мм друг от друга, напряжение между ними 1000 V. Оптимальный диапазон давления в системе $1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. С помощью подобной методики получались полимерные пленки толщиной менее 5 μ с хорошими диэлектрическими характеристиками.

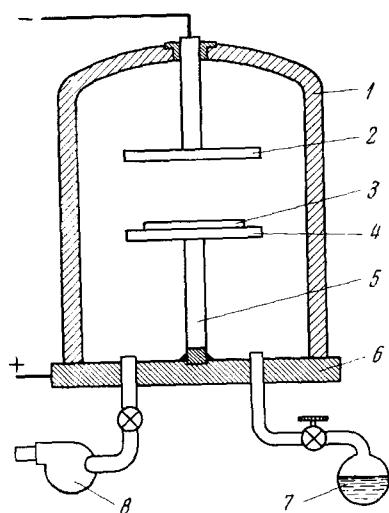
Рис. 7. Схема установки для получения тонких полимерных пленок в тлеющем разряде: 1 — герметичный колпак, 2 и 4 — электроды, 3 — пластинка, на которую наносят пленку, 5 — токопроводящая опора, 6 — плита, 7 — сосуд с исходным мономером, 8 — насос

ками. В качестве подложки, на которую наносили пленки, обычно использовали резину из синтетического каучука, которую металлизировали алюминием, однако пленки могут быть нанесены и на другие материалы — на стекло, на поверхность которого нанесен слой металла, на металлические и кремниевые пластинки и др.

Колеман⁶¹ для получения пленок постоянной толщины и не поврежденных выделяющимся в процессе теплом использовал в качестве подложек движущиеся ленты, которые постепенно удалялись из зоны разряда.

Кёниг и Хельвиг⁷⁰ и Брокс и Кёниг⁷¹ изучали полимерные пленки, полученные из паров бензола. В работе⁷⁰ пленки получались в разряде при токе 7—9 мА и напряжении ~ 1000 V.

Авторы определили элементарный состав пленки ($C_{1,00}H_{0,83}$), массу (взвешиванием на кварцевых весах), толщину интерферометрическим методом Венера, плотность; плотность этих пленок оказалась ниже плотности угля и графита. Удельная электропроводность пленок составляла $\sim 10^{-9} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Авторы показали, что при тепловой обработке



пленок в вакууме при температуре $>100^\circ$ их свойства значительно изменяются. Оптическая проницаемость пленок существенно снижается, а при 400° пленки становятся сначала коричневыми, а затем черными.

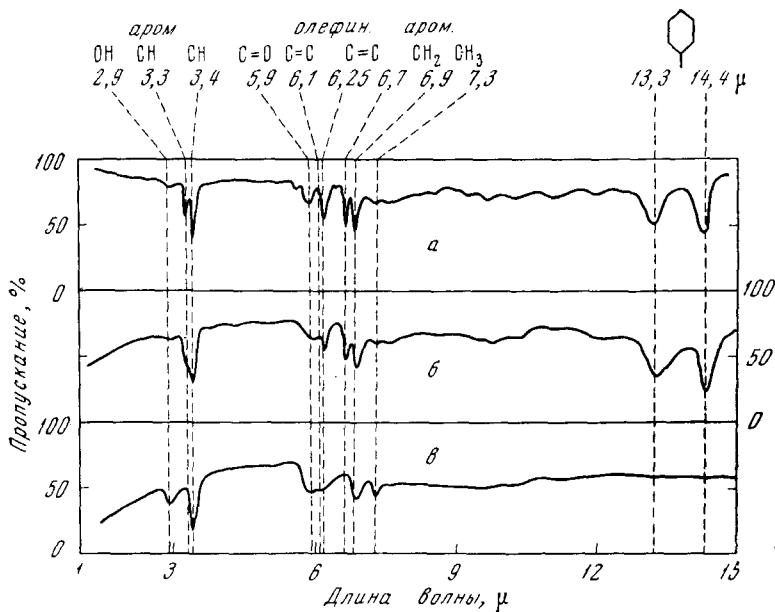


Рис. 8. ИК спектры полимерных пленок, полученных из бензола и метана: *а* — спектр полистирольной пленки, облученной электронами, *б* — спектр полимерной пленки, полученной из бензола, *в* — спектр полимерной пленки, полученной из метана

Особенно сильно изменяется после прогрева пленок удельная электропроводность: после прогрева до 600° она возрастает на 10 порядков. В работе⁷¹ для установления структуры пленок была применена ИК спектроскопия. ИК спектры пленок, полученных из бензола, содержали полосы поглощения, характерные для ароматических групп, в то время как на спектрах пленок, полученных из метана, эти полосы отсутствовали (рис. 8). Интересно отметить, что ИК спектр полимерной пленки, полученной из бензола, и ИК спектр пленки полистирола, облученной электронами, имеют много общего как по характеру полос, так и по их интенсивности. При хранении на воздухе пленки окислялись и на ИК спектрах присутствовали полосы, отвечающие связям $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$. Подобные полосы наблюдались также после облучения пленки электронами. Методами ИК спектроскопии авторы исследовали также окисление пленок из бензола

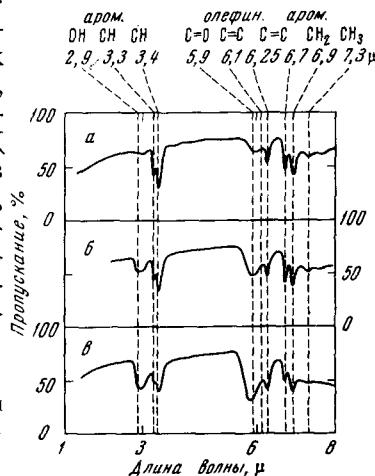


Рис. 9. Изменение ИК спектров полимерных пленок, полученных из бензола, в зависимости от времени хранения на воздухе: *а* — 2 часа, *б* — 5 дней, *в* — 1 месяц

вовали полосы, отвечающие связям $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$. Подобные полосы наблюдались также после облучения пленки электронами. Методами ИК спектроскопии авторы исследовали также окисление пленок из бензола

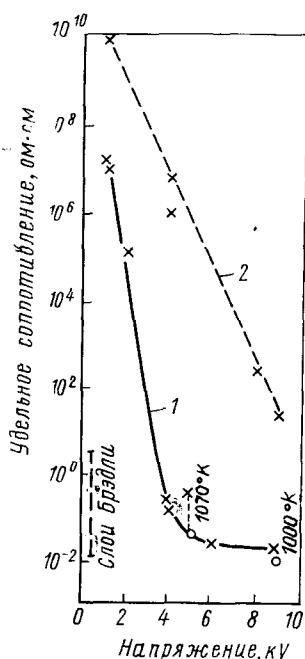
в зависимости от времени их хранения на воздухе (рис. 9). Было найдено, что если пленки сразу после их получения прогреть в вакууме, то они впоследствии не подвергаются окислению на воздухе. Исследовалось также влияние условий и параметров разряда на свойства получаемых пленок. Авторы наблюдали заметное уменьшение содержания в пленках водорода при повышении напряжения разряда до 3000 В и одновременное снижение скорости роста пленок. С ростом напряжения наблюдалось также увеличение количества образующихся низкомолекулярных продуктов деструкции и сопряженных двойных связей.

Исследование пленок, получающихся в тлеющем разряде в парах бензола, выполнил также Пагниа^{62, 72}, он показал, что свойства полученных пленок в значительной мере зависят от условий разряда. При одинаковом напряжении зажигания пленки имеют различную удельную электропроводность, в зависимости от того, охлаждается или нагревается подложка.

В первом случае удельная электропроводность оказалась равной $10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а во втором — $10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Автор высказал предположение, что при высоком напряжении зажигания и «горячих» подложках пленки состоят из одного углерода, что может объяснить их сравнительно высокую проводимость и большую стабильность. Это предположение было подтверждено снятием ИК спектров: в пленках с «горячей» подложкой содержание углерода оказалось очень большим, а содержание водорода незначительным. В то же время отжиг в вакууме пленок, полученных при низком напряжении зажигания, приводит к значительной потере их веса. Полученная зависимость удельного сопротивления от напряжения зажигания с учетом температуры подложки представлена на рис. 10. Пагниа показал также, что сопротивление пленок при хранении их в вакууме остается постоянным, но при хранении на воздухе увеличивается и только через несколько дней достигает постоянной величины (рис. 11). Кроме того, что для всех видов полученных пленок отмечен рост проводимости с температурой.

Рис. 10. Зависимость удельного сопротивления пленки от напряжения зажигания разряда с учетом температуры подложки: 1 — подложка нагревается при $675 \pm 15^\circ \text{K}$, 2 — подложка охлаждается

Вастола и Уайтмэн⁷³ также изучали поведение ряда углеводородов в высокочастотном разряде. Были исследованы: этан, метан, этилен (группа А); ацетилен, бензол и нафталин (группа Б). Основным продуктом превращения для обеих групп углеводородов была пленка толщиной в несколько ангстрем с определенным отношением Н/С, причем почти все пленки дополнительно поглощали водород из разряда и отношение Н/С в пределе достигало величины 1,6. Полученные пленки были нерастворимы в органических растворителях. Их рентгенографическое и электронографическое изучение показало, что они аморфны. Изучение ИК спектров показало, что пленки группы Б обладают большей ненасыщенностью, чем пленки группы А, причем в пленках группы А отсутствуют ароматические группы. В пленках группы Б была найдена высокая концентрация свободных радикалов. Эти результаты, по мнению авторов, могут согласовываться только с таким механизмом образования пленок, который не зависит от типа связи в исходном углеводороде.



Электрические свойства пленок, полученных в тлеющем разряде из 40 различных веществ, были исследованы в работах Брэдли и Хэммэс^{57, 74} и Брэдли⁷⁵. Пленки для исследования получали при следующих параметрах разряда: давление ~ 1 мм рт. ст., плотность тока 1—3 mA/cm^2 , напряжение 300—400 В, причем толщину пленок регулировали током разряда и временем. Авторы полагают, что механизм проводимости изученных пленок в первом приближении одинаков, хотя наблюдается различие в структуре, внешнем виде и стабильности пленок. Поглощение кислорода существенно не влияет на проводимость (проводимости изменяются приблизительно в два раза при поглощении ~ 10 вес. % кислорода). Предположено, что величина проводимости и ее температурная зависимость объясняются преобладанием С—С-связей в структуре пленки. Те же авторы⁷⁴ исследовали фотопроводимость пленок, полученных в тлеющем разряде и содержащих азот, серу, селен и некоторые другие металлы. Было показано, что в зависимости от состава пленок фотопроводимость изменяется на несколько порядков, значительное возрастание фототока наблюдается с ростом температуры от -77° до 185° . По-видимому, основным фактором, связанным с фотопроводимостью, является концентрация в пленках ненасыщенных групп.

В работе Брэдли⁷⁵ была исследована темновая и фотопроводимость полимерных пленок, полученных в разряде, в зависимости от температуры в процессе измерения и приложенного при этом напряжения. Было установлено, что для большинства исследованных образцов пленок ток пропорционален напряжению в степени, большей чем единица, то есть $I \sim V^\Delta$ ($\Delta > 1$). Для многих образцов экспонента Δ остается постоянной в широком интервале температур, хотя для некоторых пленок, обладающих высокой проводимостью, она резко возрастает при нагревании выше 180° и в дальнейшем не изменяется при охлаждении до комнатной температуры. В работе изучали проводимость пленок, полученных из ряда серу-, селен- и азотсодержащих соединений, и было найдено, что экспонента Δ имеет значение от 1 до 1,3, за исключением тех пленок, которые были приготовлены из нитрила малоновой кислоты. Для таких пленок, а также для пленок из ферроцена наблюдалось значительное увеличение Δ при нагревании до 180° . В работе определена также энергия активации проводимости, которая для большинства пленок оказалась равной $0,4 \pm 0,1$ eV. Ниже 0° энергия активации заметно снижается и может составлять $0,1$ — $0,2$ eV. Автор отмечает, что в настоящее время еще не существует теории, объясняющей изменение Δ и энергии активации с изменением температуры.

О предполагаемом механизме образования пленок в тлеющем разряде опубликован ряд работ^{57, 60, 76—78}. Гудмэн⁶⁰ полагает, что ионизованные частицы образуют полимерное вещество на поверхности электродов. Поскольку образующийся полимер вновь бомбардируется ионами, можно ожидать тех же последствий, что и для излучения высокой энергии, то есть деструкции и сшивания. Брэдли и Хэммэс⁵⁷ предлагают механизм, заключающийся в образовании под действием интенсивной электронной бомбардировки ионных и ионно-радикальных осколков и рекомбинации этих осколков на электродах. Хэфер^{76, 77}

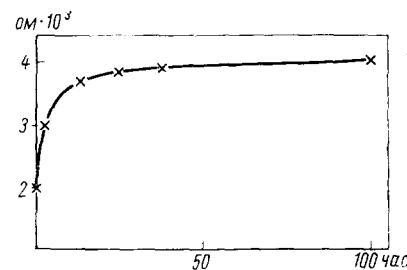


Рис. 11. Изменение сопротивления пленки в зависимости от времени ее пребывания на воздухе

полагает, что в газовом пространстве тлеющего разряда молекулы ионизуются, образуя промежуточные продукты — свободные ион-радикалы, которые имеют большую склонность к рекомбинации и, попадая на поверхность электродов, образуют твердые полимеры.

Таким образом, исследователи приходят, в основном, к одинаковому мнению о возможном механизме образования пленок в разряде. На основании такого рода механизма Хэфер рассчитал количество молекул, которые входят в слой пленки площадью в 1 см² за 1 сек.

$$p_1 = \frac{dp}{dt}$$

Если на 1 см² электрода адсорбируется N молекул, то

$$p_1 = \sigma \cdot j \cdot N \quad (1)$$

где j — число заряженных частиц на 1 см² за 1 сек. и σ — сечение ионизации сорбированной молекулы при электронном или ионном ударе.

Рассмотрим два крайних случая: 1) упругость паров обеспечивает заполнение мономолекулярного слоя, 2) мономолекулярный слой не заполнен.

В первом случае давление паров исходного вещества достаточно велико. Тогда число молекул F газовой фазы, падающих на единицу поверхности за секунду, велико по сравнению со скоростью образования пленки p_1 . В первые моменты поверхность покрывается мономолекулярным слоем:

$$N = \frac{1}{a}$$

где a — поверхность, необходимая для адсорбции 1 молекулы. Скорость роста полимерной пленки в данном случае:

$$p_1 = \frac{\sigma}{a} \cdot j \quad (2)$$

Экспериментальное подтверждение этого вывода дали Хэфер и Мухамед⁷⁷.

Если количество адсорбированных молекул (даже менее мономолекулярного слоя), то есть $N < \frac{1}{a}$, то

$$\frac{dN}{dt} = F - \frac{N}{\tau} - p_1 = F - \frac{N}{t} - \sigma j N = 0 \quad (3)$$

где τ — время жизни адсорбированной молекулы.

Из уравнения (3):

$$N = \frac{F}{\sigma j + \frac{1}{\tau}} \quad (4)$$

Из (1) и (4) получаем, что:

$$p_1 = \frac{\sigma j F}{\sigma j + \frac{1}{\tau}} = \frac{F}{1 + \frac{1}{\sigma j \tau}} \quad (5)$$

Можно различать два случая:

$$1. \quad \sigma j \ll 1, \text{ тогда } p_1 = \sigma j \cdot F \quad (5, a)$$

то есть при малой плотности тока и малом сечении взаимодействия скорость роста полимерной пленки пропорциональна плотности тока и давлению паров.

$$2. \quad \sigma t j \gg 1, \text{ тогда } p_1 = F \quad (5, 6)$$

то есть при высоких плотностях тока и большом сечении взаимодействия достигается насыщение скорости роста, то есть каждая молекула, падающая на электрод, входит в состав полимера.

Измерения, проведенные для молекул масел в условиях действия электронного удара, подтверждают эту теорию^{24, 30, 32, 45}.

В работе Хайзена⁷⁸ предлагается несколько иной механизм образования пленочных покрытий в тлеющем разряде. Автор полагает, что слои образуются не из осколков, возникающих в газовом пространстве, а непосредственно на поверхности объекта. Падающие на поверхность частицы, несущие избыток энергии, раскалывают адсорбированные молекулы углеводородов, полученные осколки рекомбинируют и образуют твердое отложение. Однако достаточно убедительного экспериментального материала, подтверждающего эту точку зрения, автор не приводит.

Образование пленок в разряде изучали не только для углеводородов, не способных к обычной цепной полимеризации, но и для типичных мономеров.

Рубановский⁷⁹, изучая кинетику полимеризации бутадиена в тлеющем разряде, наблюдал, что на стенках разрядной трубы и на электродах отлагается твердый полимер. Автор показал также, что полимеризация возбуждается не только ударом электронов, но и атомов водорода. Процесс полимеризации имеет четко выраженный индукционный период.

Полимеризацию в разряде одного из наиболее широко исследованных мономеров — стирола изучал Стюарт⁵⁸. Автором были получены полистирольные пленки, нерастворимые ни в воде, ни в органических растворителях. Измерения ЭПР, проведенные при комнатной температуре в вакууме, показали присутствие свободных радикалов, которые, вероятнее всего, подвергаются перекисному окислению при воздействии воздуха.

Упоминание о получении твердых полимеров для ряда типичных мономеров в разряде имеется также и в других работах^{56, 57, 60, 73}. Однако лишь в последнее время началось более глубокое изучение поведения типичных мономеров и полимеров в разряде.

Скорость образования полимерной пленки из бутадиена и винилхлорида изучали Да Сильва и Миллер⁶³. Авторы показали, что бутадиен через 3 минуты действия разряда дает пленку толщиной в 400 Å при давлении газа 100 мм рт. ст., а для винилхлорида скорость осаждения равна 30 Å/сек (если ток разряда 70—90 mA, а напряжение 100—150 V). Электрические свойства полибутадиеновых пленок, полученных в разряде (напряжение 350—400 V, ток 6—8 mA, давление 0,3—0,55 мм рт. ст.), изучали Башара и Доти⁶⁶. Авторы полагают, что полученные пленки состоят из 1,4-бутадиена и весьма сильно сшиты. Было найдено, что удельное сопротивление таких пленок равно $\sim 10^{11} \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Холланд⁸⁰ изучал поведение ряда полимерных материалов — полиэтилена, полистирола, эпихлоргидринной смолы, сшитой меламином, в разряде со следующими параметрами: напряжение 5 kV, плотность тока 0,13 mA/cm², разряд в атмосфере воздуха или аргона с охлаждением образцов. Было показано, что катодные образцы становились коричневыми и непрозрачными через 50 минут после начала опыта. Под действием

вием электронов образцы претерпевали изъязвление поверхности, а под действием ионов поверхность иногда «размывалась».

Воздействие разряда на поверхность полимерных пленок привело к мысли о возможной активации полимера в разряде с целью последующей прививки. Коршак с сотрудниками⁶⁵ применил метод активации политетрафторэтилена в разряде для инициирования на его поверхности привитой полимеризации винильных мономеров с целью улучшения адгезионных свойств материала. Разряд осуществляли в специальной установке током с частотой 50 Гц и напряжением 22—30 кВ. Пленку из тетрафторэтилена помещали в зону разряда на 10—30 минут, после чего погружали в сосуд с винильным мономером и при 85—90° проводили сополимеризацию. Такая прививка значительно улучшала адгезию политетрафторэтилена к стали и другим материалам.

Получение пленок в тлеющем разряде имеет весьма существенное значение для начавшегося недавно широкого применения пленок из окиси кремния и кремнийорганических соединений в качестве поверхностных пассиваторов и диффузионных покрытий в микроэлектронике.

Лесли с сотрудниками⁸¹ изучали низкотемпературное отложение пленок из окиси кремния. С этой целью органическое силиконовое соединение (алкооксисилан) разлагали в аргоновой плазме, причем распад молекул силиконового соединения при столкновении с ионизованными и возбужденными атомами аргона происходил на поверхности электрода, где образовывалась стабильная решетка Si—O—Si. Была изучена скорость отложения как функция потока ионов, мощности разряда температуры и геометрии субстрата. Полученные кремниевые пленки изучали рядом методов. Дифракция электронов подтвердила их аморфное строение, изучение ИК спектров показало отсутствие связей C—H. Инг и Даверн⁸² также получали пленки из SiO₂ для покрытия полупроводников. Осаждение проводили в тлеющем разряде в парах тетраэтилсилина. Полученная пленка была однородной и имела хорошую адгезию к поверхности GaAs. Толщина такой пленки была 1800—2000 Å. В более поздней работе Инг и Даверн⁸³ исследовали тонкие пленки окиси кремния, полученные в разряде из тетраэтоксисилана. Такие пленки могут быть с успехом использованы в качестве диэлектриков в тонкопленочных конденсаторах.

IV. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО СВЕТА

Химические процессы, приводящие к образованию полимерных отложений на твердых поверхностях под действием УФ света, во многом сходны с аналогичными процессами, протекающими при электронном ударе. Однако следует отметить, что фотохимические исследования в этой области, которые проводили начиная с 1910 г. и по настоящее время, носили, в основном, лишь чисто описательный качественный характер.

В 1910 г. Бертло и Гендхо⁸⁴ наблюдали образование твердых полимерных отложений на стеклах реакционного сосуда при воздействии УФ света на ацетилен. Получавшаяся желтая пленка по виду напоминала образовавшуюся под действием на ацетилен разряда. Авторы отметили даже некоторые кинетические закономерности образования такого рода пленок, а именно — замедление скорости отложения пленок в процессе роста вследствие поглощения ими УФ лучей и увеличение примерно в два раза скорости превращения ацетилена в твердый полимер в присутствии инертного газа.

Линд и Ливингстон⁸⁵, изучая фотохимическую полимеризацию ацетилена, наблюдали отложение твердого полимера на окошке, через ко-

торое проходил УФ свет, что приводило к снижению прозрачности окошка и падению скорости полимеризации.

Бейтс и Тейлор⁸⁶ и Райнике⁸⁷, исследовавшие фотовозбуждение этилена и ацетилена, также отмечали образование твердого полимера, нерастворимого в органических растворителях.

Олсон и Меверс⁸⁸ получили твердые полимерные отложения на стеклах реакционной камеры, в которой УФ светом облучали этилен. Полученные отложения были обнаружены по цветам интерференции, а также по влиянию на скорости последующих реакций. Кемула и Мразек⁸⁹ изучали механизм фотополимеризации ацетилена и установили, что среди многих продуктов полимеризации имеется твердое желтоватого цвета вещество, отлагающееся на стеклах реакционного сосуда. Это вещество очень сильно поглощает активную часть излучения и уменьшает скорость реакции. Ливингстон и Шиффлет⁹⁰, изучая фотополимеризацию ацетилена при высоких температурах, обнаружили два твердых нелетучих продукта, один из которых походил на купрен, а другой образовывался в виде пленки, напоминающей пленку высохшего темно-желтого лака. При нагревании пленка обугливалась, но горела на воздухе лишь с трудом, образуя плотное и хорошо скрепляющееся с поверхностью покрытие. Пленка эта частично растворялась в эфире, окрашивая его в темно-желтый цвет. Меллвил⁹¹ при фотохимической полимеризации этилена и ацетилена показал, что предельно допустимое давление газа в сосуде — 10 мм рт. ст., так как при более высоких давлениях на стеклах реакционного сосуда образуются отложения твердого полимера. Образование твердых пленок при фотополимеризации ацетилена отмечали также Ле Рой и Стиси⁹². Пленки можно было удалить скреплением после опыта. Многочисленные работы по изучению фотополимеризации ацетилена и этилена собраны в книге Стиси⁹³. Однако почти во всех цитированных в книге работах авторы лишь отмечали образование твердых полимерных пленок и бегло описывали их свойства. Тем не менее и в более поздних работах 50—60-х годов получение полимерных пленок под действием УФ света не было предметом самостоятельного изучения. Целиков и Ашенбрэнд⁹⁴, исследуя фотохимию вакуумного ультрафиолета, отмечали образование твердого полимера на стеклах ацетиленового реактора и, в связи с этим, уменьшение его прозрачности. Покрытие, поглощавшее УФ лучи, образовывалось примерно за 3 минуты. Полученная пленка разлагалась под действием азотной кислоты. Де Карло и другие⁹⁵ также отмечали образование твердых полимеров под действием УФ света на ацетилен.

Хотя полимерные пленки, образующиеся под действием УФ света на поверхности твердого тела, не стали предметом самостоятельного изучения, тем не менее ряд авторов высказал предположения о возможном механизме процесса их образования. Если в ранних работах 30-х годов предпочтение отдавали механизму, связанному с возбужденными молекулами, то Стиси⁹³ склонен был придерживаться свободно-радикального механизма.

Все авторы, наблюдавшие такого рода пленки при облучении УФ светом, отмечали хорошее скрепление их с поверхностью, на которой они отлагались, высокую термостойкость и устойчивость ко многим растворителям.

V. ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК

Выше было показано, что полимерные пленки, полученные под действием электронов и в тлеющем разряде, обладают хорошими диэлектрическими свойствами. Они обладают также высокой прочностью, хо-

рошой адгезией к поверхности, высокой термостойкостью и отсутствием пор. Метод позволяет получать пленки очень малой толщины. Все это говорит о перспективности использования таких пленок в конденсаторах в качестве диэлектрических прокладок. В настоящее время имеется ряд патентов^{61, 68, 69}, предлагающих использование полимерных пленок, полученных в разряде, для этой цели. Применение такого рода полимерных пленок позволяет значительно увеличить емкость конденсатора в расчете на единицу объема и существенно уменьшить размеры конденсаторов. Для увеличения удельной емкости конденсаторов были испробованы также и другие методы получения тонких диэлектрических пленок⁶⁸ (порядка 1—2 μ), однако все они не привели к хорошим результатам в основном из-за быстрой порчи конденсаторов в результате пробоя диэлектрической прокладки. Как выяснилось, причины пробоев заключались в плохом качестве пленок — наличие пор, а также различного рода примесей. Эти недостатки отсутствуют у полимерных пленок, полученных в разряде, поскольку в данном случае диэлектрическая прокладка получается прямо на поверхности, на которой она должна быть использована. Большим преимуществом конденсаторов, изготовленных с применением полученных таким образом пленок, является также то, что они обладают высокой температурной стабильностью и могут работать в интервале температур от —55 до +200°⁶⁸. В английском патенте⁶⁸ предлагается использовать в качестве диэлектрических прокладок полимерные пленки толщиной 0,01—1 μ , полученные в тлеющем разряде из ненасыщенных ароматических или алифатических соединений. В этом случае для получения органических пленок заданной толщины синтетическую пленку, например, полиэтиленовую, предварительно покрытую тонким слоем алюминия, протягивают через зону разряда с постоянной скоростью, определяющей при постоянных параметрах разряда толщину вновь формируемой пленки. На полученную пленку напылением наносят второй слой металла. Условия проведения разряда были следующими: оптимальное давление органического вещества в зоне разряда 10—100 μ , напряжение зажигания разряда 300—2000 В. Для получения диэлектрических пленок может быть использован как постоянный, так и переменный ток. Необходимым условием для получения однородных пленок является наличие видимого устойчивого разряда в области между электродами.

В работе⁹⁶ рассматриваются различные способы получения диэлектрических пленок в конденсаторах, в том числе и метод получения их в тлеющем разряде, а в работе⁹⁷ указывается, что применение в качестве диэлектрических прокладок полимерных пленок из политетрафторэтилена, полученных в тлеющем разряде, дает возможность получать высококачественные тонкопленочные конденсаторы. Колеман⁶¹ и фирма Радиэйши Рисерч Корпорейши⁶⁷ предложили конструкции специальных установок для получения однородных и особо тонких полимерных пленок в разряде, которые могут быть использованы для изготовления конденсаторов. Хопф⁹⁸ указывает, что полимеризация в разряде является одним из наиболее дешевых методов получения прокладок в конденсаторах и защитных покрытий.

В работах^{99, 100} предлагается использовать образующиеся на поверхности под влиянием тлеющего разряда полимерные пленки в качестве защитных антикоррозионных покрытий. Процесс получения покрытий состоит из получения самой пленки, ее отвердения и высыхания при определенной температуре. В качестве пленкообразующего вещества использовали стирол и другие мономеры винильного ряда. Металл, который необходимо было покрыть защитной пленкой, помещали в виде

электродов в разрядную камеру под напряжением 300—1000 В. Были получены покрытия толщиной от 0,1 до 0,5 мм. Типичный расход электроэнергии — 1 квт-час на получение 50 г пленки. Стэнфорд⁹⁹ провел сравнение свойств металлических и неметаллических защитных покрытий на металлах, в том числе и нанесение полимерных покрытий в разряде, и пришел к выводу, что полимерные покрытия вполне их заменяют, а кроме того, более дешевы.

Бак и Шоулдерз¹⁰¹ предложили использовать пленки, полученные из органических веществ под действием электронов, в качестве диэлектриков в микрэлектронных схемах. Эти пленки могут быть, по-видимому, использованы как для изготовления микроконденсаторов, так и для защиты готовой схемы от воздействия атмосферы воздуха. На аналогичное применение полимерных пленок указано также в работе³⁷. Следует отметить, что полученные Кристи²⁵ пленки полупроводникового характера указывают на возможность создания пленочных диодов, а изучение механизма прохождения тока через очень тонкие полимерные пленки^{48, 49} указывает на принципиальную возможность создания тонкопленочных туннельных триодов.

Метод нанесения полимерных покрытий в тлеющем разряде уже продолжительное время используется для получения реплик с малых объектов в электронномикроскопических исследованиях^{64, 70}. Суть метода заключается в том, что поверхность объекта, который необходимо исследовать в электронном микроскопе, покрывается органической пленкой в тлеющем разряде в парах бензола. Затем объект прогревается в высоком вакууме до 400°, где происходит превращение органической пленки в углеродную. После этого вещество самого объекта разлагается химическим способом, в результате чего остается одна угольная оболочка, через которую электронный пучок хорошо проникает, такой метод позволяет наблюдать мельчайшие детали поверхности частиц.

В работах^{102, 103} метод получения полимерных пленок под действием электронов предлагается использовать для изготовления дифракционных решеток, а в работе⁴⁵ — для изготовления оптических интерференционных фильтров.

Хирш⁴² предложил использовать явление отложения полимерной пленки на поверхности при бомбардировке последней электронами для фокусировки пучков при конструировании электронной аппаратуры. На местах, бомбардируемых электронами, получаются невидимые для глаз изображения, обусловленные образованием очень тонких полимерных пленок. Это скрытое изображение можно сделать видимым проявлением его при помощи гальванопокрытия в растворе сульфата меди. Этот метод получения фокальных характеристик электронного пучка дает возможность получать изображения даже при очень низких энергиях электронов (до 5 eV).

Брэдли⁷⁵ показал, что полимерные пленки, полученные в разряде, обладают большой фоточувствительностью. На это указывал еще Мейер³³, который исследовал пленки, полученные под действием электронного пучка, и нашел, что они обладают фоточувствительностью в видимой и близкой ИК области. Указанные свойства пленок могут быть использованы в высокотемпературных фоточувствительных детекторах⁷⁴.

Вудмэн⁴³ предложил использовать пленки из SiO₂ в качестве диффузионных масок для защиты поверхности германия от диффузии в него индия и сурьмы, что может иметь значение при изготовлении германиевых диодов и триодов. В этой работе пленки SiO₂ получались с помощью электронной бомбардировки поверхности германия, на которую были предварительно сконденсированы в виде тонкой пленки пары фе-

нилсиланола. Образующаяся при этом полимерная пленка была окислена на воздухе при 500° до получения чистой двуокиси кремния. Было найдено, что пленка SiO_2 на поверхности германия полностью непроницаема для сурьмы, но проницаема для индия.

В настоящей статье мы обобщили литературные данные по образованию органических полимерных пленок на твердых поверхностях под действием активных частиц. Обзор приведенных данных показывает, что исследования в этой области в ряде стран получили достаточно широкое развитие и даже нашли уже практическое применение в производстве защитных покрытий и тонкопленочных конденсаторов, обладающих большой удельной емкостью.

Нам кажется, что рассматриваемый в статье метод открывает ряд новых интересных технологических возможностей и заслуживает внимания со стороны исследователей нашей страны.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Mooge, J. Appl. Phys., **32**, 1241 (1961).
2. I. Filosof, A. Rostagni, Phys. Rev., **75**, 1269 (1949).
3. L. James, I. Leck, G. Carter, Brit. J. Appl. Phys., **15**, 681 (1964).
4. P. Margaret, J. Morrison, J. Chem. Phys., **36**, 123 (1962).
5. Yoso Sasaki, J. Chem. Soc., **27**, 281 (1957).
6. Ioshio Ohta, J. Appl. Phys. Japan, **29**, 826 (1960).
7. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов и другие, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», М., 1966, стр. 131.
8. Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков, Л. И. Плотникова, П. Я. Глазунов. Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 497.
9. B. L. Tsetlin, Industrial uses of large radiation sources, Intern. Atomic Energy Agency, v. 1, Vienna, 1963.
10. R. L. Stewart, Phys. Rev., **45**, 488 (1934).
11. J. Hillier, R. F. Baker, J. Appl. Phys., **15**, 663 (1944).
12. J. Hillier, R. F. Baker, Там же, **16**, 266 (1945).
13. N. Davidson, J. Hillier, Там же, **18**, 499 (1947).
14. F. Grasenick, R. Haefer, Phys. Verh., **4**, 102 (1954).
15. H. König, A. Winkler, Naturwiss., **35**, 136 (1948).
16. H. König, Там же, **35**, 261 (1948).
17. V. E. Cosslett, J. Appl. Phys., **18**, 844 (1947).
18. J. Watson, Там же, **18**, 153 (1947).
19. J. Hillier, Там же, **19**, 226 (1948).
20. A. Ennos, Brit. J. Appl. Phys., **4**, 101 (1953).
21. K. Poole, Proc. Phys. Soc. (L.) **B66**, 542 (1953).
22. R. Haefer, Acta Phys. Austriaca, **9**, 1 (1954).
23. A. Ellis, I. Burton, C. Senapet, Nature, **160**, 565 (1947).
24. R. Christy, J. Appl. Phys., **31**, 1680 (1960).
25. R. Christy, Там же, **33**, 1884 (1962).
26. J. Haller, P. White, J. Phys. Chem., **67**, 1784 (1963).
27. А. К. Цапук, В. М. Колотыркин. Высокомол. соед., **10**, 1802 (1965).
28. Н. Мапп, J. Appl. Phys., **35**, 2173 (1964).
29. R. Christy, Там же, **35**, 2179 (1964).
30. A. Ennos, Brit. J. Appl. Phys., **5**, 27 (1954).
31. S. Leisegang, Proc. 3-th Intern. Conf. on Electron Microscopy, London, 1954, срп. 184, Publ.—Royal Microscopic Soc., London, 1956.
32. S. Leisegang, O. Schott, Proc. Stockholm. Conf. on Electron Microscopy, 1956, N. Y., 1957.
33. W. Zinn, Ztschr. angew. Phys., **16**, 115 (1963).
34. L. Holland, L. Laurensen, Vacuum, **14**, 325 (1964).
35. G. Möllenstedt, W. Hubig, Optik, **11**, 528 (1954).
36. Н. Мапп, Electrochem. Technol., **1**, 287 (1963).
37. British Communications and Electronics, **9**, 851 (1962).
38. L. Mauer, J. Appl. Phys., **34**, 2088 (1963).
39. P. White, J. Phys. Chem., **67**, 2493 (1963).
40. A. Baker, W. Morris, Rev. Sci. Instr., **32**, 458 (1961).
41. Industrial Electronics, **1**, 118 (1962).
42. E. Hirsh, Brit. J. Appl. Phys., **11**, 547 (1960).

43. T. Woodman, Там же, **16**, 359 (1965).
 44. J. McLennan, M. Ferrin, H. Igleton, Proc. Roy. Soc., **A125**, 246 (1929).
 45. R. Speidel, Ztschr. Physik, **154**, 238 (1959).
 46. A. Brockes, Там же, **149**, 353 (1957).
 47. A. Brockes, R. Kaiser, Naturwiss., **43**, 53 (1956).
 48. E. Rhoderic, Brit. J. Appl. Phys., **15**, 613 (1964).
 49. P. R. Emage, W. Tanttraporn, Phys. Rev. Letters, **8**, 267 (1962).
 50. C. E. Куприянов, ЖЭТФ, **48**, 467 (1967).
 51. A. Thenard, C. r., **78**, 219 (1874).
 52. A. De Wide, Ber., **7**, 352 (1874).
 53. A. Brewer, R. Kueck, J. Phys. Chem., **35**, 1293 (1931).
 54. J. Austin, J. Black, J. Am. Chem. Soc., **52**, 4552 (1930).
 55. J. Austin, J. Black, Phys. Rev., **35**, 452 (1930).
 56. E. Linder, A. Davis, J. Phys. Chem., **35**, 3649 (1931).
 57. A. Bradley, J. Hammes, J. Electrochem. Soc., **110**, 15 (1963).
 58. M. Stuart, Nature, **199**, 59 (1963).
 59. L. Holland, Brit. J. Appl. Phys., **9**, 410 (1958).
 60. J. Goodman, J. Polymer Sci., **44**, 551 (1960).
 61. J. Coleman, Am. pat. 3068510, Dec. 18 (1962).
 62. H. Pagnia, Phys. Status Solidi, **E**, 499 1, (1961).
 63. E. Da Silva, R. Miller, Electrochem. Technol., **2**, 147 (1964).
 64. G. Möllenstedt, R. Speidel, Ztschr. angew. Phys., **13**, 231 (1961).
 65. Б. В. Коршак, К. К. Мозгова, Т. М. Бабчинцев, ДАН **151**, 1332 (1963).
 66. N. Bashara, C. Doty, J. Appl. Phys., **35**, 3498 (1964).
 67. Electrical Design News, **5**, № 10, 6 (1960).
 68. Англ. пат. 905713 (1959); РЖХим., **1961**, 7К213.
 69. J. Goodman, Ам. пат. 2932591 (1960); РЖХим., **1961**, 10К308.
 70. H. König, G. Helwig, Ztschr. Physik, **129**, 491 (1951).
 71. A. Brockes, H. König, Там же, **152**, 491 (1951).
 72. H. Pagnia, Physica Status Solidi, **1**, 90 (1961).
 73. F. Vatsola, J. Wightman, J. Oppl. Chem., **14**, 69 (1964).
 74. A. Bradley, J. Hammes, Trans. Faraday Soc., **508**, 773 (1965).
 75. A. Bradley, Insulation (Libertyville), **10**, № 4, 31 (1964).
 76. R. Haefter, Rep. der Balzers Aktiengesellschaft für Hochvakuumtechnik und dünne Schichten, Wien, 1960.
 77. R. Haefter, A. Mohamed, Acta Phys. Austriaca, **11**, 193 (1957).
 78. A. Haisen, Ann. Physik, 7 Folge, **2**, № 1—2, 23 (1958).
 79. Л. Рубановский, ЖФХ, **4**, 431 (1933).
 80. L. Holland, Nature, **181**, 1727 (1958).
 81. L. Leslie, S. Ing, K. Laendle, J. Electrochem. Soc., **110**, 465 (1963).
 82. S. Ing, W. Davern, Там же, **111**, 120 (1964).
 83. S. Ing, W. Davern, Там же, **112**, 284 (1965).
 84. D. Berthelot, H. Gandecon, C. r., **150**, 1169 (1910).
 85. S. Lind, R. Livingston, J. Am. Chem. Soc., **54**, 94 (1932).
 86. J. Bates, H. Taylor, Там же, **49**, 2438 (1927).
 87. H. Reinicke, Ztschr. angew. Chem., **41**, 1144 (1928).
 88. A. Olson, C. Mevers, J. Am. Chem. Soc., **48**, 389 (1926).
 89. W. Kemula, St. Mrazek, Ztschr. Phys. Chem., **B23**, 358 (1933).
 90. R. Livingston, C. Schifflet, J. Phys. Chem., **38**, 377 (1934).
 91. H. Melville, Trans. Faraday Soc., **32**, 258 (1936).
 92. D. I. Le Roy, E. Steacie, J. Chem. Phys., **12**, 117 (1944).
 93. E. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, Reinhold Publ. Corp., v. 1, 2, N. Y. 1954.
 94. M. Zelikoff, L. Achenbrand, J. Chem. Phys., **24**, 1034 (1956).
 95. L. Stief, V. De Carlo, R. Matalon, Там же, **42**, 3113 (1965).
 96. D. A. McLean, Proc. Inst. Electr. Engrs (L), 1962, Pt. **B109**, Suppl. № 22, 457.
 97. Proc. Electr. Components Conf. 1960, Washington, 10—12V.
 98. P. Hopf, Rubber and Plastics Age, **46**, 391 (1965).
 99. J. Sandford, Iron Age Metall-Working International, **3**, № 10, 13 (1964).
 100. Там же, **4**, № 1, 22 (1965).
 101. D. A. Buck, K. Shoulders, Proc. Eastern Joint Computer Conf., 1958, p. 55, Philadelphia, N. Y., 1959, AIEE publ.
 102. G. Möllenstedt, R. Speidel, Ztschr. angew. Phys., **16**, 347 (1963).
 103. G. Möllenstedt, C. Jönsson, Ztschr. Physik, **155**, 472 (1959).