

УДК 546.267 : 547.121

## ТЕХНОЛОГИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ — ПОЛИОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

*Тоньшин А. М., Камарницкий Б. А., Спектор В. Н.*

Систематизированы и обобщены сведения о технологии получения полиорганосилсесквиоксанов, их строении и свойствах в сравнении с неорганическими окисными диэлектриками. Рассмотрены возможности и преимущества их применения в качестве диэлектрических материалов в полупроводниковой электронике; на основании анализа литературных данных по их экспериментальному исследованию сделан вывод об определяющем влиянии способа получения на механизм формирования молекул олигомеров, их превращения в полимеры и взаимодействия с различными подложками. Библиография — 281 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1365
II. Диэлектрические материалы в электронном приборостроении	1365
III. Синтез и технология получения олигоорганосилсесквиоксанов	1368
IV. Процессы поликонденсации олигомеров	1384
V. Вопросы взаимодействия олиго- и полиорганосилсесквиоксанов с твердой гетерофазой	1388
VI. Строение цикло-, олиго- и полиорганосилсесквиоксанов	1395
VII. Адгезионные характеристики слоев и покрытий на основе полиорганосилсесквиоксанов	1399
VIII. Электрофизические свойства полиорганосилсесквиоксанов и модифицированных материалов на их основе	1402
IX. Заключение	

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие ведущих отраслей народного хозяйства, таких как энергетика, электроника, вычислительная техника, электро- и радиотехника приборостроение и др. непосредственно связано с ускоренным внедрением новых и расширением сферы применимости известных физических принципов в производство. Это возможно лишь на основе материалов с характеристиками, максимально соответствующими их функциональному назначению [1].

Одним из наиболее распространенных материалов современной электронной техники является монокристаллический кремний [2, 3], на основе которого создан широкий круг полупроводниковых приборов. Значение кремния как полупроводникового материала общего применения не уменьшится и в будущем. С расширением номенклатуры полупроводников частного применения, таких как соединения типа  $A^{III}B^V$ ,  $A^IVB^V$ ,  $A_2^{IV}B^{IV}$ ,  $A^{IV}B^V$ ,  $A^{IV}B^{VI}$ , оксиды, халькогениды, тройные и более сложные неорганические соединения [2, 3] и органические полупроводники [1, 4], кремний будет использоваться еще более интенсивно и экономично в электронных структурах, где наиболее полно реализуются его полезные свойства.

### II. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В ЭЛЕКТРОННОМ ПРИБОРОСТРОЕНИИ

Общеизвестна необходимость применения диэлектрических материалов при создании полупроводниковых приборов [3, 5] и интегральных схем. В электронных структурах: металл — диэлектрик — полупроводник (МДП-структуры) или, как частный случай, металл — окисел — полупроводник (МОП-структуры), диэлектрики являются активными

элементами структур. Кроме того, окисные диэлектрики используются в технологии полупроводникового приборостроения в качестве масок в процессах термодиффузионного или ионно-лучевого легирования [6—8]. В кремниевых приборах широко применяется аморфная двуокись кремния, формируемая либо термическим окислением поверхности монокристалла [9, 10], либо разложением кремнийорганических соединений, например, пиролизом, гидролизом или в плазме тлеющего разряда [11—13]. В работах [14—17] рассмотрено влияние условий получения на качество образующихся аморфных пленок двуокиси кремния, установлена зависимость [15] электрической прочности пленок, получаемых различными методами (термоокисление в сухом кислороде, высокочастотное и реактивное осаждение) от способа получения. Как и в случае длительного отжига в атмосфере азота при температурах 250—500°С [14], увеличение дефектности пленок обусловлено развитием сквозных пор и образованием микрокристаллитов в аморфном диэлектрике. В работе [16] проведен термодинамический анализ процессов получения окислов кремния и титана, не содержащих углеродных примесей (лимитирующие примеси для диэлектрика на поверхности кремния в связи с возможной карбидизацией), при гидролизе соответствующих тетраэтоксипроизводных и определены условия проведения процессов.

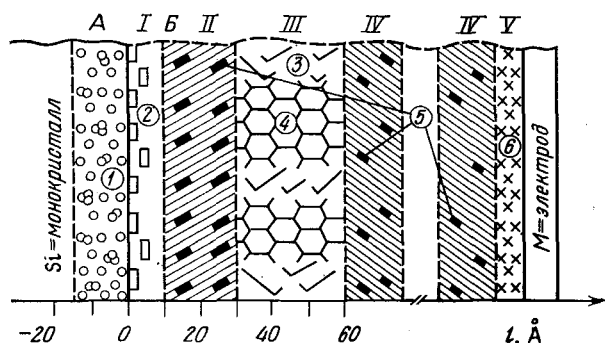


Рис. 1. Схема строения МОП-структуры на кремнии с термическим окислом [19—21, 32, 33, 35]. Область А — зона релаксации растягивающих напряжений в монокристалле кремния, насыщенная атомами внедрения и кластерами кислорода (1). Область I — переходная область нестехиометрии окисла  $\text{SiO}_x$  (при  $x < 2$ ) с включениями поликристаллической  $\text{SiO}_2$  (2), концентрирующейся преимущественно в непосредственной близости к границе раздела фаз. Область II — область существования окисла в псевдокоэзитной модификации ближнего и среднего порядка с включениями зародышевых кристаллов окисла (5). Область Б = Область I + Область II — зона релаксации сжимающих напряжений в аморфном окисле. Область III — область фазового перехода псевдокоэзит — псевдотридимит с границами дисклинаций (3) и гексагональными каналами (4). Область IV — характерная область объема окисла, существующего в псевдотридимитной модификации ближнего и среднего порядка с включением зародышевых кристаллитов окисла (5) с размерами 10—50 Å. Область V — приэлектродная область окисла со встроенным ограниченным пространственным зарядом и с внедренными атомами металла электрода (6) (На поверхности напыленного металлического поликристаллического электрода на границе раздела: металл — аморфная  $\text{SiO}_2$  существует моно- и мультимолекулярный слой окисла металла)

Влияние свойств аморфной двуокиси кремния на параметры кремниевых МОП-структур подробно рассмотрено в ряде работ [10, 18—35]. Анализ результатов работ [19—21, 32, 33, 35] позволяет составить представление о строении системы монокристаллический кремний — аморфная  $\text{SiO}_2$ , как показано на рис. 1, из которого видно сложное строение переходного слоя, включающего как материал монокристалла за счет растворения кислорода в приповерхностных областях и образования дополнительных поверхностных и межфазных [35] состояний различной природы, так и в еще большей степени материал аморфного диэлектрика, в особенности вблизи границы раздела. Аморфная  $\text{SiO}_2$  на поверхности кремниевго монокристалла отличается выраженной слоевой неоднородностью и претерпевает в зависимости от расстояния до границы раздела ряд фазовых переходов.

Область I (рис. 1) аморфной  $\text{SiO}_2$  (расстояние до 10 Å), входящая в переходный слой, характеризуется нестехиометричностью окисла [19, 21, 32, 33], наличием неполных гидратированных и деформированных кремнекислородных тетраэдров [19]. За ней следует область II (от 10 до 30 Å), состоящая из аморфного материала псевдокоззитного строения, что вызвано действием сжимающих сил (компенсирующие растягивающие силы действуют на монокристалл кремния). Релаксация внутренних напряжений [22, 31] в системе  $\text{Si-SiO}_2$ , реализующаяся преимущественно в этой области, приводит к локальным разрывам сплошности слоя. Существенно [31], что независимо от режима окисления выращенный окисел может быть метастабилен и структурные механические напряжения релаксируют в нем не полностью. Область III является зоной фазового перехода [20] от неравновесной псевдокоззитной к характерной для аморфной  $\text{SiO}_2$  псевдотридимитной структуре объема окисла (область IV). Этот фазовый переход характеризуется увеличением  $r_d d_n$ -взаимодействия и в связи с этим имеет протяженность до 30 Å.

В работах [20] развиваются представления фрагментированной пространственной атомной сетки объема аморфной двуокиси кремния, образованной мозаикой самоограниченных упорядоченных кластеров — колец, сформированных 4, 6 и 8 кремнекислородными тетраэдрами. Внутренние границы областей II и IV представляют собой систему гексагональных каналов, а коззит — тридимитное фазовое превращение в области III приводит к образованию протяженных дефектов — ансамбля дисклинаций. Трудно согласиться с одним из выводов авторов этих работ [20] о том, что многослойность термической пленки  $\text{SiO}_2$  является основной причиной высокого совершенства системы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Этот вывод необходимо сопоставить с результатами других работ по изучению структуры слоя аморфной  $\text{SiO}_2$  на монокристаллическом кремнии [19, 21], из которых следует необходимость учета внутрислоевой гетерогенности материала окисной пленки, в частности образования в объеме пленки зародышевых кристаллитов с размерами в десятки ангстрем и поликристаллических включений и локальных разрывов сплошности вблизи границы раздела фаз [21].

Таким образом, в системе  $\text{SiO}_2\text{—Si}$  существует метастабильная компенсация различных дефектов, что и определяет сильную зависимость качества и характеристик получаемых электронных структур [29, 34] от условий их формирования. В МОП-структурах необходимо учитывать и характеристики области V — приэлектродной зоны диэлектрика, свойства контакта диэлектрик — металл и природу металла [26]. Рассмотренные выше явления гетерогенности аморфной двуокиси кремния определяют зарядовые нестабильности и флуктуации [10, 25, 27] и их зависимость от внешних факторов: воздействия оптического [28],  $\gamma$ -излучения [23, 24], наличия примесей [24], а также переноса ионов [30]. В связи со сказанным справедливо утверждение [18] о том, что свойства стеклообразных веществ наиболее отчетливо связаны с их строением в «среднем порядке».

Влияние переходного слоя между полупроводниковым монокристаллом и аморфным окисным диэлектриком, в значительной мере определяющего концентрацию межфазных и поверхностных состояний монокристалла, более заметно проявляется при использовании в МОП-структурах вместо двуокиси кремния других окислов, например, двуокиси титана. В отличие от двуокиси кремния слой из двуокиси титана не может быть термически выращен на поверхности кремниевого монокристалла, и обычный способ его нанесения состоит в разложении титаноорганических соединений [8, 16, 36]. В работе [36] приведена температурная зависимость степени кристалличности пленок двуокиси титана на монокристалле кремния при напылении и отжиге, а также дано схематическое строение системы: пленка  $\text{TiO}_2$  на монокристаллическом кремнии при различных температурах нанесения и отжига. Обнаружено, что при любой температуре нанесения  $\text{TiO}_2$  образуется много-

компонентная гетерогенная система, в которой присутствует более или менее развитый переходный слой, причем степень кристалличности пленки резко возрастает с повышением температуры. При температуре нанесения выше  $550^{\circ}\text{C}$  в материале окисла сосуществуют три фазы: аморфная, анатаз, рутил, а при оптимальной температуре разложения титаноорганических соединений ( $725\text{--}925^{\circ}\text{C}$  [16]) образуется практически полностью кристаллическая двуокись титана (рутил с включениями анатаза). Кроме того, при всех условиях нанесения в системе монокристалл — окисел присутствует более или менее развитый поликристаллический переходный слой.

Повышение нестабильности аморфного состояния в связи с образованием поликристаллических структур возможно во многих технологических процессах получения тонких окисных пленок. Например, при получении двух- или многослойных окисных пленок типа  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  [37] возможно образование поликристаллических силикатов, а при формировании защитных окисных пленок, получаемых анодированием поверхности кристаллов полупроводников типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ,  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , взаимодействие сложных окислов также может приводить к образованию поликристаллических соединений. Поэтому для этих полупроводников наиболее общим процессом нанесения диэлектрических покрытий является разложение элементоорганических, чаще всего кремнийорганических соединений, или галогенидов и гидридов кремния. В зависимости от условий проведения этого процесса и от состава газовой или паровой фазы на поверхности полупроводникового монокристалла образуется  $\text{SiO}_2$  или оксинитрид кремния ( $\text{SiON}$ ). На границе раздела образуется переходный слой, содержащий продукты химической реакции материала пленки и монокристалла. В работе [38] описано образование границы раздела между полупроводниковыми монокристаллами  $\text{GaAs}$  и  $\text{InP}$  и химически осажденными на них из паровой фазы аморфными диэлектриками —  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiON}$ . Свойства границы раздела и структура изолирующих слоев сильно зависят от температуры процесса и химической природы полупроводникового монокристалла. Отмечена общая неоднородность диэлектрического покрытия.

Наибольшие перспективы открывает использование в электронной технике кремнийорганических полимеров, что и является предметом настоящего обзора. Необходимо отметить, что эта перспектива опирается на серьезный опыт промышленного выпуска и применения кремнийорганических смол и лаков [42—46] для целей электроники и полупроводникового приборостроения.

### III. СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГООРГАНОСИЛЕСКВИОКСАНОВ

Основоположником химии и технологии кремнийорганических соединений является академик К. А. Андрианов, начавший работы в этой области в 30-х годах и последовательно развивавший различные фундаментальные и прикладные направления кремнийорганической химии, в особенности химии и технологии кремнийорганических полимеров.

Настоящий обзор посвящен технологии, строению и свойствам олиго- и полиорганосилескквиоксанов (ООССО и ПОССО), т. е. кремнийорганических соединений с функциональностью до трех и выше. В дальнейшем под «функциональностью ( $F$ )» подразумевается средняя функциональность исходной смеси органохлорсиланов (ОХС), соответствующая числу атомов хлора, связанных с атомом кремния и вступающих в реакцию гидролитической конденсации. Соединения с  $F=2,0$  и, в частности, силосановые каучуки подробно описаны в монографии Воронкова с сотр., включающей почти 5000 ссылок [50], а промышленная технология и некоторые области применения полиорганосилоксанов в монографиях [51, 52] и работе [53].

Выражение «функциональность олигомера (полимера)» соответствует тому, что это соединение получено гидролизом смеси ОХС той же функциональности.

Мы рассмотрим преимущественно работы, не вошедшие в издания [50—52].

### 1. Получение олигоорганосилсесквиоксанов (ООССО)

Получение растворимых и плавких ООССО открывает новые возможности в технологии электронного приборостроения. Областью применения ООССО, отверждаемых непосредственно на подложке, стали дискретные полупроводниковые приборы и интегральные схемы, где они используются в качестве материала пассивирующих пленок, активных диэлектрических слоев, защитных покрытий [54—56] и термодиффузионных масок [57] вместо двуокиси кремния, традиционно получаемой окислением поверхности монокристаллического кремния или разложением органосиланов.

При периодическом процессе получения ООССО [58, 59] велика вероятность образования неплавкого и нерастворимого каркасного полимера — геля, меньшая при гидролизе ОХС с большими радикалами [60].

Для получения диэлектриков общего назначения необходимы олигомеры, не содержащие микрогеля, с малым содержанием углерода (с малыми радикалами), получение которых обеспечивается выбором способа организации технологического процесса.

Время пребывания ОХС в реакторе периодического типа определяется суммой времен загрузки реагентов, протекания реакции и выгрузки продуктов. В связи с этим сильно различается время пребывания в реакторе для первых и последних порций ОХС, что приводит к большому разбросу образующихся ООССО по молекулярным массам и к образованию значительных количеств геля. Время контакта ОХС с реакционной массой в кубовом реакторе непрерывного действия с перемешиванием, согласно данным работ [61, 62], также сильно различается для разных порций реагента. Только  $\frac{2}{3}$  поступающего ОХС имеет прямой выход из реактора и время контакта, равное времени протекания через объем реактора; 1—3% реагента находится в реакторе в постоянной циркуляции. При такой организации технологического процесса трудно избежать гелеобразования и значительного разброса по молекулярным массам образующегося олигомера. В работе [57] показано, что использование такого олигомера в качестве электронного резиста для термодиффузионных масок на полупроводниковой подложке не обеспечивает возможность получения оптимальных результатов.

Возможны другие пути получения олигомеров, не содержащих микрогеля, с узким молекулярно-массовым распределением (ММР) в периодическом реакторе. Проведен гидролиз высших алкилтрихлорсиланов с числом атомов углерода  $n_c$  в радикале от 6 до 10 в концентрированной соляной кислоте при нормальном давлении [63]. В результате образуются сравнительно низкомолекулярные вещества с высоким содержанием гидроксильных групп, общей формулы  $[RSiO(OH)]_n$ , где  $R = C_6H_{13}$ ;  $C_7H_{15}$ ,  $C_8H_{17}$ ,  $C_9H_{19}$ ,  $n = 6; 8$ , хорошо растворимые в бензоле, толуоле, эфире, при нагревании они переходят в жидкие алкилсилсесквиоксаны общей формулы  $[RSiO_{1,5}]_{6,8}$ . При гидролизе без растворителя в этом случае образуются стойкие эмульсии. Гидролиз высших ОХС предложено проводить под давлением 15—80 атм при соотношении 0,165—0,465 М воды на одну Si—Cl-связь [64]. Реакция гидролиза может осуществляться через промежуточный продукт [65]. В работе [66] предложен способ получения олигомера гидролизом тетраэтоксисилана в этиловом спирте. Все эти методы, представляющие несомненный препаративный интерес, обладают рядом недостатков с точки зрения изготовления высококачественных диэлектрических пленок и покрытий для полупроводниковых материалов, поскольку полученные олигомеры характеризуются высокой неустраняемой примесностью.

Одним из немногих случаев, когда периодическая организация технологического процесса не приводит к снижению качества, а лишь к некоторому снижению выхода целевого продукта, является получение октаорганосилоксанов [67], как, например, октавинилциклооктасилоксана [68] или этилвинилциклооктасилоксана [69]. Особенность этих соединений состоит в том, что они выделяются из смеси продуктов реакции сублимацией в виде индивидуальных веществ, подвергаясь при этом сравнительно глубокой очистке.

## 2. Получение ООССО с малыми алифатическими и ароматическими радикалами

Диэлектрик общего назначения для электронной техники должен соответствовать довольно жестким требованиям — по сумме своих диэлектрических характеристик ( $\epsilon$ ,  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $\rho_v$ ,  $E_{пр}$ ,  $Q_v$  — объемный заряд и  $Q_s$  — поверхностный заряд) как минимум не уступать пиролитической двуокиси кремния и при этом обеспечивать либо возможность реализации новых физических принципов в электронном приборостроении, либо достаточные технологические преимущества, оправдывающие затраты на его разработку и внедрение. При периодической организации процесса или в кубовом реакторе непрерывного действия не удастся получить продукты, удовлетворяющие этим требованиям.

Одним из важнейших способов обрыва растущей цепи в трехмерной поликонденсации является реакция циклизации [70]. На процессы циклизации при гидролитической конденсации ОХС наибольшее влияние оказывают условия проведения гидролиза.

На основании изложенного и исходя из работ [60, 70—80] можно сформулировать основные требования к непрерывному процессу гидролитической конденсации и соконденсации ОХС, в особенности с функциональностью гидролизующих смесей  $F \geq 3,0$ : 1) отсутствие смешения продуктов реакции с исходными ОХС; 2) обеспечение минимального времени пребывания продуктов реакции в кислой среде; 3) обеспечение эффективного отвода тепла по всему объему реактора; 4) универсальность проведения гидролитической конденсации различных ОХС и их смесей с  $4,0 > F \geq 2,0$ ; 5) простое масштабирование.

Для данных условий указанным требованиям в наибольшей мере соответствует технологическое оформление процессов, обоснованное в работе [70].

В связи с высокой лабильностью и неустойчивостью силанолов (промежуточных соединений при гидролизе ОХС) исследование процесса конденсации является трудной задачей. Однако этот процесс можно качественно описать с точки зрения кинетики гомогенных химических реакций [81, 82].

Поскольку образующаяся при гидролитической конденсации соляная кислота катализирует процессы дальнейшей конденсации Si—ОН-групп, важной задачей при организации процесса по непрерывной схеме является регулирование общей скорости процесса. Это достигается известными приемами [83]: введением в реакционную среду акцептора, химически связывающего хлористый водород, по аналогии с непрерывным способом получения тетрабутоксититана [36, 83]; при помощи большого разбавления (с высоким выходом циклических продуктов) [84]; при использовании мономеров с большими органическими радикалами у атома кремния [63, 85]; предварительным частичным алкоксилрованием (ацилированием) органотрихлорсиланов, как это делается при промышленном получении лака КО-928.

В процессе дальнейшей гидролитической конденсации частично этерифицированные продукты [80] ведут себя подобно дифункциональным ОХС, так как скорость гидролиза связи Si—Cl много больше, чем Si—OR или Si—O—COR [86].

Гидролитическая конденсация ОХС или их систем с высокой функциональностью и малым радикалом у атома кремния, в частности с

метильным, сопровождается образованием метилсиланолов, чрезвычайно лабильных и чувствительных к изменению рН среды [87].

Лабораторной моделью реактора для проведения непрерывного гидролиза низших ОХС может служить прямой стеклянный холодильник с внутренним диаметром 20 мм и высотой 700 мм [70]. В промышленных условиях, например, в производстве лака КО-812, используется трубчатый реактор с теми же диаметром и высотой трубки, что необходимо для сохранения условий гидродинамики и тепломассообмена. Схема лабораторной установки получения раствора олигоорганосилсесквиоксанов, не содержащего микрогеля, показана на рис. 2. На такой установке возможно получение растворов олигомеров с функциональностью  $2,0 \leq F < 4,0$  [70], как это было показано на примере ряда промышленных рецептур кремнийорганических смол и лаков, например, К-5, К-9,

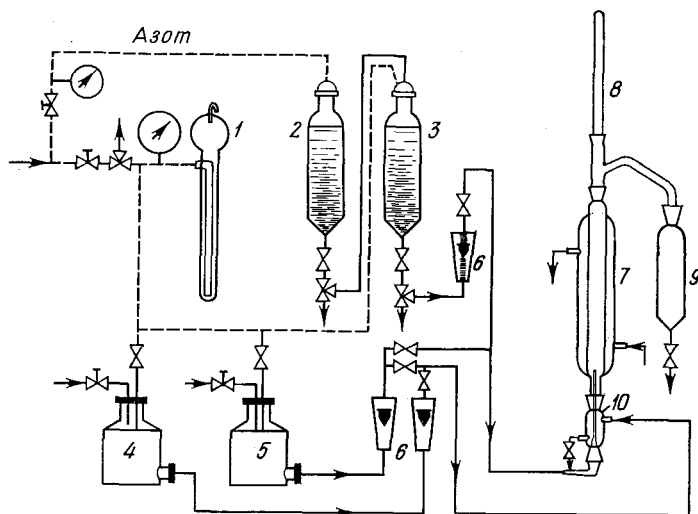


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторной установки непрерывного гидролиза органохлорсиланов (ОХС) [73, 88]: 1 — маностат; 2 — емкость для приготовления растворов ОХС; 3 — расходная емкость ОХС; 4 — расходная емкость воды; 5 — расходная емкость ацетона; 6 — ротаметры; 7 — реактор; 8 — термометр; 9 — приемная емкость; 10 — распределительное устройство

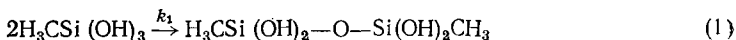
К-81 и КМ-9. В нижней части реактора находится распылитель, через который раствор хлорсиланов вводится в поступающую в реактор воду. Объемная скорость подачи компонентов составляет 2,8 мл/с, что соответствует средней скорости течения реакционной массы в трубке 30 мм/с. Эти условия при заданном значении кинематической вязкости ( $\nu$ ) определяют число Рейнольдса  $Re \approx 300$ . При таких значениях  $Re$  и при отсутствии возмущений на входе течение по круглым трубам ламинарно. Это позволяет пренебречь диффузией как более медленным процессом выравнивания концентраций. По этой же причине температура и скорость течения постоянны по всему сечению.

Вблизи места ввода раствора ОХС в реактор происходит интенсивное турбулентное перемешивание, вызываемое химической реакцией гидролиза ОХС со значительным локальным выделением тепла и хлористого водорода, а также перепадом скоростей. Время релаксации завихрений  $\tau_v$  равно отношению сечения характерного объема ( $S_p \approx 1 \text{ см}^2$ ) к вязкости ( $\nu \approx 0,01 \text{ см}^2/\text{с}$ ) и составляет  $\tau_v \sim 100 \text{ с}$ . Из сравнения времени реакции  $t_p \sim 20 \text{ с}$  и  $\tau_v$  следует, что турбулентное перемешивание вещества в пределах выделенного объема происходит в течение всего времени реакции.

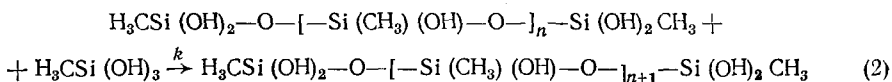
Таким образом, зона реакции подразделяется на два участка — окрестность ввода реагентов и вся остальная часть реактора, а реакция

гидролитической конденсации метилтрихлорсилана (МТХС) может считаться проходящей в два этапа: трехступенчатая необратимая реакция гидролиза МТХС и реакция конденсации метилсилантриола. Поскольку реакции на первом этапе протекают за очень малое характерное время ( $\tau_2 \ll 10^{-2}$  с), то можно утверждать, что весь МТХС гидролизуется за время  $< 1$  с, это соответствует области реактора вблизи сопла распылителя (размер  $\sim 35$  мм), из которой в реактор поступает раствор мономерного метилсилантриола с концентрацией, равной концентрации исходного МТХС ( $c_0$ ).

В реакторе происходит образование димеров метилсилантриола



и присоединение метилсилантриола к олигомеру:



Процессы конденсации метилсилантриола относятся к бимолекулярным реакциям, следовательно, скорость образования димеров по реакции (1) определяется как  $k_1 c_1^2$ , а скорость присоединения метилсилантриола по реакции (2) к олигомеру составляет  $kc_1c$  (здесь  $c_1$  и  $c$  — текущие концентрации метилсилантриола и олигомера соответственно).

Начало процесса конденсации силантриола по реакциям (1) и (2) характеризуется условиями  $c \rightarrow 0$ ,  $c_1 \sim c_0$ , и, следовательно,  $kc_1c \ll k_1c_1^2$ . Отсюда следует, что скорость присоединения должна была бы стать заметной только на конечных стадиях конденсации, но и в этом случае она мала из-за того, что к этому времени в реакционной среде практически не остается непрореагировавшего метилсилантриола.

В отличие от работ [57, 72], в работах [70, 71, 88] строго выполняются условия проведения реакции, обеспечивающие полное подавление процесса гелеобразования. Образование микрогеля начинается, когда средняя длина силоксановой цепи ( $\bar{L}$ ) обусловлена формированием цепи десятью или более мономерными звеньями (в уравнении реакции (2)  $n \geq 8$ ). Увеличение  $\bar{L}$  всех молекул, например, в два раза (за счет конденсации пар молекул) связано с уменьшением в два раза концентрации  $c$ . Следовательно, для проведения синтеза без образования геля необходимо, чтобы за время  $t_p \sim 20$  с  $c \sim 0,1 c_1$ . Таким условиям соответствуют значения констант скоростей  $k_1 \approx 1 \cdot 10^4$  и  $K = 1 \cdot 10^3$  мл/моль·с, зависящие как от состава реакционной среды (природа и соотношение растворителей, исходная концентрация МТХС и др.), так и от условий проведения реакции (температура, время контакта и др.).

Подобные требования к условиям проведения процесса справедливы и для случая других ОХС высокой функциональности — винилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана, а также продуктов их согидролиза друг с другом или с МТХС, диметилдихлорсиланом, четыреххлористым кремнием и поликремневыми кислотами [71, 78, 89—112]. В работах [70, 71, 77, 83, 113, 114] для гидролиза МТХС, а в [78, 79, 83, 87—90, 98—106, 112] для гидролиза винил- и фенилтрихлорсилана и согидролиза различных ОХС с малыми радикалами, а также для согидролиза ОХС с четыреххлористым кремнием и поликремневыми кислотами отмечается влияние условий синтеза на соотношение гомофункционального и гетерофункционального путей гидролитической конденсации, а, следовательно, и на состав продуктов реакции. Общность явления конкурентного протекания реакций линейного развития цепи и образования циклических соединений может быть показана на примере триметилсилилирования неорганического соединения  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ , приводящего к циклизации линейного цепного аниона  $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$  [115], по аналогии с гидролизом фенилтрихлорсилана [99], приводящим к формированию ксонотлитовых ленточных олигомеров.

Как и следует ожидать, из (1) и (2), при уменьшении соотношения вода: МТХС содержание олигомера в органической фазе возрастает, а

потери водорастворимых продуктов в водной фазе уменьшаются. Однако проведение реакции при недостатке воды может приводить к увеличению разброса продукта по молекулярным массам. Для анализа состава продуктов гидролитической концентрации ОХС применимы методы исследования гидродинамических параметров процесса [100, 101, 116].

В работах [77, 81, 82, 113] рассматривается кинетика процесса гидролитической конденсации ОХС в целом; для получения количественной информации о кинетике реакции (2), по-видимому, целесообразно применение кинетического метода расчета ММР цепей между узлами разветвления в реакциях неравновесной поликонденсации [117].

Для получения материалов с нужными характеристиками важно знать влияние различных условий и факторов на формирование структуры олигомеров непосредственно в технологическом процессе [88, 90], так как структура в конечном итоге определяет, например, дефектность и пленкообразующие свойства покрытий. В работах [79, 98, 102] указывается, что при согидролизе фенил- и винилтрихлорсилана в полученной смеси отсутствуют продукты раздельного гидролиза, а во фракциях олигомеров и полимеров сохраняется исходное соотношение фенильных и винильных радикалов (3 : 1) [79].

При гидролитической конденсации МТХС образуется продукт, представляющий собой сложную смесь полициклов различного строения. В работе [88] описано получение олигометилсилсесквиоксана в реакторе полного вытеснения проточного типа с параллельным вводом реагентов в сложном растворителе ацетон — толуол [118] с использованием термостатирующей приставки. Изучено влияние температуры синтеза на физико-химические и электрофизические характеристики полученных материалов. Экспериментальные данные указывают на увеличение степени завершенности реакции при повышении температуры (рис. 3).

### 3. Оптимизация непрерывного процесса гидролитической конденсации ОХС

Процессы гидролиза ОХС допускают варьирование соотношения растворителей и воды в довольно широких пределах [70, 72, 77, 78, 90, 104—106, 113]. Существенное изменение условий проведения процесса может привести к изменению состава (см., например, [114]) или строения [89, 105] продуктов гидролитической конденсации.

Необходимость получения материалов с заданными свойствами выдвинула на первый план задачу оптимизации, решение которой позволит автоматизировать непрерывный процесс гидролитической конденсации ОХС.

Например, системы ОХС с  $F \geq 3,0$  с малым органическим радикалом весьма неустойчивы и склонны к гелеобразованию. Большое значение в процессе гидролитической конденсации таких систем имеет соотношение и порядок ввода компонентов реакции, например, МТХС, ацетона, толуола и воды [71, 77, 83, 88].

Экспериментально было найдено [70, 72] определенное соотношение компонентов, при котором процесс удавалось проводить без гелеобразования при условии введения ацетона совместно с раствором МТХС в толуоле. Авторы работы [118] приняли это соотношение за основу при составлении плана оптимизации. Целью оптимизации было уменьшение

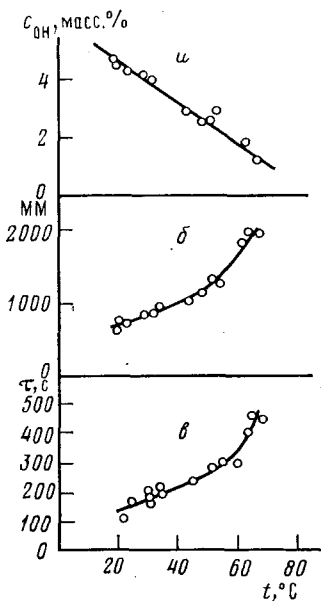


Рис. 3. Зависимость свойств олигомеров от температуры синтеза  $t$  [88]: а — содержание гидроксильных групп  $C_{OH}$ ; б — средняя величина молекулярной массы: ММ, в — время желатинизации  $\tau$  при 200°С

расхода растворителей при обеспечении получения продукта, не содержащего геля. Для минимизации расхода растворителей был использован последовательный симплексный метод оптимизации, поскольку он эффективен при решении задач с несколькими откликами и ограничениями.

В результате оптимизации была получена точка с минимальным расходом растворителей (2,81 литра растворителей на 1 литр МТХС, что в 2,6 раза меньше по сравнению с периодическим процессом, в том числе по ацетону — в 2,2 раза, по толуолу — в 3,8 раза [118]). Испытания [71, 88] на устойчивость технологического режима без гелеобразования позволили рекомендовать для практического осуществления процесса следующее соотношение компонентов растворителя в расчете на 1 литр МТХС: ацетона — 2,3, толуола — 0,7 и воды — 2,3 литра (температура  $40 \pm 5^\circ \text{C}$ ).

Весьма важными технологическими характеристиками совмещенных процессов, включающих химическое взаимодействие и экстракцию, являются концентрации целевого продукта в фазах экстракта и рафината (в случае гидролитической конденсации ОХС — в органической и водной фазах соответственно) и степень извлечения продуктов реакции.

В работах [71, 77, 83, 88, 113, 118] исследованы закономерности влияния параметров процесса непрерывного синтеза ООССО в реакторе проточного типа на концентрацию олигомеров в органической и водной фазах, содержание гидроксильных групп в олигомере, время гелирования и другие характеристики продуктов гидролитической конденсации.

В соответствии с поставленной целью в работах [88, 118] в качестве функции отклика была принята концентрация олигомера в органической фазе, определяемая по содержанию сухого остатка, а в качестве исследуемых факторов — температура процесса, удельные расходы ацетона, толуола и воды, а также суммарная объемная скорость ввода компонентов в реактор. Регрессионный и дисперсионный анализы полученного уравнения и его коэффициентов показали значимость всех исследованных факторов, кроме скорости ввода реагентов (в исследованных пределах). Наибольшее влияние на содержание олигомеров в органической фазе оказывает удельный расход ацетона [71, 118], при возрастании которого концентрация олигомеров уменьшается. Увеличение удельных расходов ацетона и воды [71, 77, 113] приводит к пропорциональному уменьшению, а повышение температуры синтеза [88, 118] — к увеличению концентрации олигомеров в органической фазе в пределах 19—24%. Рассчитанная по уравнению регрессии концентрация олигомеров в органической фазе при проведении процесса в условиях минимального расхода растворителей в пределах ошибки согласуется с экспериментальным значением.

Степень извлечения продуктов реакции в значительной мере определяет экономичность процесса. Увеличение температуры синтеза приводит к соответствующему возрастанию выхода полициклических продуктов, плохо растворимых в водной фазе [49, 92, 114], а следовательно, к уменьшению их потерь. Увеличение расхода ацетона ведет к повышению растворимости ООССО в водно-ацетоновой фазе и к возрастанию потерь. Увеличение расхода воды (уменьшение концентрации  $\text{HCl}$ ) вызывает снижение скорости конденсации, возрастание доли первичных продуктов гидролиза — органосилантриолов, хорошо растворимых в воде [49, 113] и уносимых с нею. Сложная зависимость степени извлечения продуктов от расхода толуола объясняется тем, что процесс извлечения олигомеров из реакционной среды заключается в основном в их экстракции из водно-ацетоновой в толуольно-ацетоновую фракцию. В связи с этим начальное увеличение степени извлечения с ростом расхода толуола связано с уменьшением растворимости олигомеров в водно-ацетоновой фракции, обедненной ацетоном. Дальнейшее увеличение расхода толуола, в котором растворимость олигомеров мала [49], приводит к

уменьшению растворимости олигомеров в органической фазе и увеличению потерь целевого продукта за счет его перехода в водную фазу.

Методика оптимизации технологического процесса гидролиза МТХС может быть применена при исследовании гидролитической конденсации других ОХС и соконденсации их смесей. Была проведена оптимизация непрерывных процессов гидролитической конденсации винил-, хлорметил- и фенилтрихлорсилана с использованием последовательного симплексного метода [118] и выполнено сравнение полученных разными авторами данных по гидролитической конденсации ОХС и их смесей [49—51, 70, 71, 77, 79, 83, 87, 88, 90, 92, 95, 104, 113, 114].

Рассмотрена возможность проведения непрерывных процессов гидролитической соконденсации МТХС с трихлорсиланом, четыреххлористым кремнием и поликремневыми кислотами [89, 93—95]. Установлено [70], что образование полностью растворимых продуктов обеспечивается проведением процессов в среде ацетона с последующей экстракцией продуктов реакции.

#### 4. Оболочечная модель процесса гидролитической конденсации ОХС

Анализ гидролизующих систем в реакторе полного вытеснения проводился исходя из представлений кинетики гомогенных химических реакций [81, 82] при наличии в реакционной среде ацетона, обеспечивающего гомогенизацию [121]. Однако почти все практически реализуемые в промышленности процессы гидролитической конденсации ОХС протекают, как правило, в гетерогенных условиях, что требует учета диффузионных процессов при рассмотрении кинетики поликонденсации. На это впервые обратил внимание еще в 1959 г. Соколов [119], который предложил модель гидролитической конденсации ОХС в гетерогенной системе.

Для достижения минимума свободной энергии по мнению авторов [120] оболочка частиц дисперсной фазы может быть подразделена на несколько слоев. Внешний гидрофильный слой состоит из сольватированных молекул олигоорганосилоксанов. Промежуточный слой является оболочкой жесткости глобулы и состоит из олигомеров с широким распределением по молекулярным массам. Этот слой растет за счет притока в него из внутренней полости глобулы продуктов реакции гидролиза ОХС. Внутренний органофильный слой состоит из сольватированных молекул ОХС. В этом слое завершаются процессы гидролиза, начинающиеся во внутренней полости глобулы, и начинаются процессы конденсации, завершающиеся в промежуточном слое.

Выше был рассмотрен вероятный механизм гетерофазной гидролитической поликонденсации. После формирования глобул скорость реакции определяется условиями диффузии реагентов через границу раздела [120]. По мере протекания процесса диффузии внутриглобулярное осмотическое давление возрастает до тех пор, пока не произойдет разрыв оболочки глобулы, сопровождающийся выбросом в водно-ацетоновую матрицу содержимого внутренней полости глобулы и образованием новой поверхности раздела. При этом в связи с уменьшающейся концентрацией мономера размер новой глобулы может не сильно отличаться от исходного, но скорость реакции внутри глобул падает. За время прохождения глобулы через реактор процесс разрыва ее оболочки может повторяться неоднократно.

Изложенная модель позволяет описать качественную картину процесса и объяснить различие в поведении частиц твердой фазы силикагеля или гидратированного кварца, склонных к коалесценции [122, 123] и описанных выше глобул, поверхность которых также содержит силанольные группы, обеспечивающие возможность протекания реакции поликонденсации с образованием силоксановых связей. Однако гидрофильная наружная поверхность глобул является барьером, препятствующим срастанию контактирующих или соударяющихся частиц. Определенное влияние на агрегативную устойчивость систем оказывает вре-

мя контакта частиц, составляющее в рассматриваемом случае меньше 25 с, тогда как в упомянутых выше работах [122, 123] оно составляет 10—1000 с. Тем не менее и в рассматриваемом нами случае при нарушении некоторых параметров процесса (см., например, [89]) возможна коалесценция глобул, что ведет к образованию нерастворимого структурированного полимера, а в отдельных случаях даже к неуправляемой реакции — лавинному гелеобразованию, полностью блокирующему реактор.

В результате процесса гидролитической конденсации образуется раствор, из которого олигомер может быть выделен в твердом состоянии. В том случае, если процесс протекает с образованием многооб-

лочечных глобул, строение олигомеров, а также строение получаемых из них полимеров должно зависеть от параметров процесса и условий выделения олигомеров. Было выполнено рентгеноструктурное исследование этих зависимостей.

Полученные данные, приведенные на рис. 4, а, указывают на влияние температуры и состава реакционной массы на изменение надмолекулярных структур образующихся олигомеров. Степень кристалличности всех олигомеров незначительна (не превышает 5%). Это не позволяет провести количественную интерпретацию результатов — возможно только качественное рассмотрение. Исходя из модели частицы и механизма процесса незначительную степень кристалличности олигометилсилсесквиоксана, полученных в ацетоне, можно объяснить

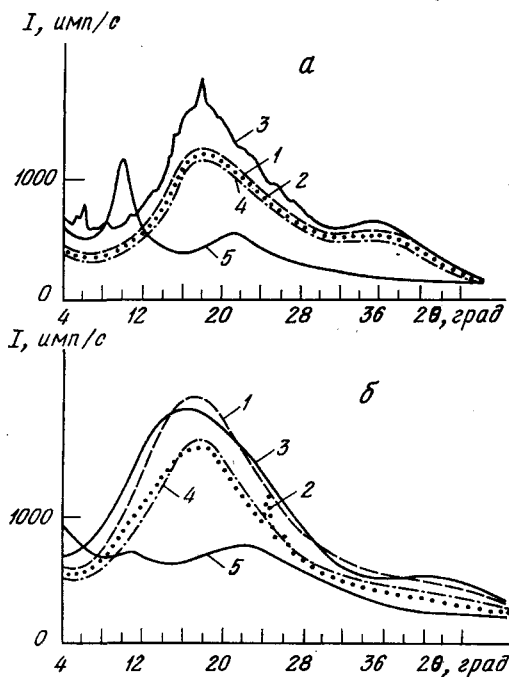


Рис. 4. Дифрактограммы олиго- (а) и полиорганосилсесквиоксана (б) (номера образцов соответствуют приведенным в таблице) [120]

нать определяющим влиянием скорости диффузии реагентов через внешнюю оболочку глобулы, что благоприятствует образованию низкомолекулярных кристаллизующихся циклических олигомеров типа тетраметилтетрагидроксидиклотетрасилоксана ( $T_4$ ).

Скорость дальнейшей соконденсации  $T_4$  понижена вследствие сольватации гидроксильных групп ацетоном. Существенно, что строение слоя зависит от температуры, поскольку константы сольватационных процессов и процессов образования водородной связи, ответственных за образование внешнего слоя, являются температурозависимыми. При использовании сложного растворителя (ацетон+толуол) образующиеся олигомеры рентгеноаморфны.

Данные, приведенные на рис. 4, б, указывают на то, что полимеры, полученные конденсацией олигомеров, содержащих ~5% кристаллической фазы, оказываются полностью аморфными, а полученные конденсацией полностью аморфных олигомеров — частично кристаллическими, но степень кристалличности и в этом случае не превышает 5%.

Дополнительным аргументом в пользу оболочечной модели является результат анализа ширины первого аморфного гало на дифрактограммах, связанного с межцепным рассеянием рентгеновских лучей [124, 125]. Из рис. 4, а видно, что первые аморфные гало имеют большую протяженность (до  $2\theta = 15-18^\circ$ ). Это указывает на значительный разброс межцепных расстояний, приближающихся в отдельных случаях к 100 Å.

Зависимость полуширины первого аморфного гало ( $\Delta\theta$ ) на дифрактограммах олигометилсилсесквиоксанах от условий синтеза [120]

Номер образца	T, К	Растворитель	$\Delta\theta_1$ , рад
1	276	ацетон	0,113
2	283	ацетон + толуол	0,104
3	280	ацетон	0,126
4	278	ацетон	0,096
5	313	ацетон + толуол *	0,027

\* Условия разбавления отличаются от оптимальных, рассчитанных в [118].

Такие расстояния невозможны даже в случае спиральной укладки циклопространственных макромолекул. Это свидетельствует о наличии более сложно организованных надмолекулярных образований. В таблице приведены полуширины аморфных гало, рассчитанные по экспериментальным данным (рис. 4), исследуемых образцов и для сравнения — образца, полученного при большом избытке ацетона и воды по сравнению с расчетным оптимальным количеством [118]. Из таблицы видно, что при относительном постоянстве положения максимума первого аморфного гало для всех образцов его полуширина заметно изменяется у исследованных образцов и почти на порядок больше, чем у контрольного образца [120].

#### 5. Оптимизация непрерывного процесса получения ООССО по их молекулярно-массовому распределению

В ряде случаев, например, при получении смесевых композитов, в которых необходимо обеспечить хорошее распределение связующего вещества по поверхности наполнителя, широкое молекулярно-массовое распределение (ММР) является положительной характеристикой получаемого олигомера. Низкомолекулярные реакционноспособные циклы типа  $T_4$  или димера — гексаорганотетрагидроксибициклотетрасилоксана ( $T_6$ ) — могут обеспечить еще более полную адаптацию связующего за счет достройки олигомерных молекул по механизму, сходному с реакциями силосксандиолов с диорганодихлорсиланами [126] или органоциклосилоксанов с кремнийсрганическими диолами [127].

Однако попытки получения тонких диэлектрических слоев и пленок полиорганосилсесквиоксанах (ПОССО) поликонденсацией соответствующих олигомеров приводят в случае материалов с широким ММР к отрицательным результатам, а именно, в пленке появляются множественные пустоты и трещины [128], в отличие от покрытия, полученного на основе олигомера с узким ММР [120].

Для получения бездефектных структур возможно применение одного из трех методов: нанесение полимера или полимеризация на защищаемой поверхности [11, 129—132]; газо- и жидкотранспортные химические реакции и молекулярное наращивание, обеспечивающие формирование весьма совершенных аморфных окисных пленок [133—139] (эти методы мало пригодны для формирования полимерных покрытий); и, наконец, получение олигомеров с очень узким распределением по молекулярным массам [75, 140] с последующим их отверждением на подложке [109—111].

Из работ, посвященных периодическим и непрерывным процессам гидролитической конденсации ОХС, в которых рассмотрена кинетика реакции [75, 81—83, 87, 88, 92—95, 104, 113, 114, 141, 142] и ММР образующихся продуктов [49, 50, 71, 75, 78, 79, 88, 104, 106, 120, 140], следует, что образования продуктов с узким ММР можно добиться изменением условий на втором этапе реакции в сторону преобладания реакций циклизации оптимизируя процесс по ММР циклолинейных продуктов. Получаемые олигомерные полупродукты имеют свои специфические области применения в зависимости от технологии их дальнейшего превращения в полимер [108—111, 140]. Возможность применения

циклических продуктов [71], практически не содержащих гидроксильных групп, в качестве пленкообразующих материалов показана в работах по летучести октаорганосилоксанов (Т<sub>8</sub>) [69, 143] и их поликонденсации под действием излучения [57, 111, 140] или катализаторов [144—148]. Однако, несмотря на сравнительно хорошие характеристики образующихся пленок и покрытий, в связи со сложностью технологического оформления процессов нанесения и поликонденсации органоциклооктосилоксаны с  $F \geq 3,0$ , в отличие от циклических соединений с  $F=2,0$  [50], получили в настоящее время лишь ограниченное применение [58], хотя в дальнейшем можно ожидать их широкое использование в электронике и приборостроении по мере удешевления аппаратных решений.

Существенно проще способ получения полимерных диэлектрических слоев, исходя из растворимых циклолинейных ООССО, содержащих 2—4 моль % гидроксильных групп и с разбросом по молекулярным массам менее 25% [89, 140], нанесением растворов олигомеров на подложку окунанием, поливом, пульверизацией или центрифугированием с последующим высушиванием и полимеризацией материала пленки любым из известных методов [52, 120, 140].

Полимеризация таких олигомеров происходит преимущественно по функциональным группам и приводит к сильно сшитым ПОССО [89, 140], подобно [149], к которым может быть применена статистическая модель структуры сетчатого полимера, разработанная в [150] для описания взаимосвязи между химическим строением исходных мономеров или олигомеров, кинетикой реакции конденсации и технологией получения сетчатого полимера.

Для получения олигомеров с такими характеристиками в работе [71] была выполнена процедура оптимизации процесса гидролитической конденсации ОХС, и, в частности, МТХС, по параметрам ММР, исследуемым в качестве отклика, аналогично ранее описанной процедуре. Авторы работы [140] показали, что при проведении процесса в окрестностях нового оптимума и при жестком контроле температуры в проточном реакторе полного вытеснения может быть получен ОМССО со средней молекулярной массой —  $\bar{M} \sim 700$  (разброс  $\Delta\bar{M}/\bar{M} \leq 25\%$ ) и с содержанием гидроксильных групп  $c_{OH} = 2 \div 4$  мол. %. Полученные в [140] продукты описываются уточненной молекулярной формулой  $[H_3CSiO_{1,5}]_{8 \pm 1,5} [H_3CSiO(OH)]_{1,5 \pm 0,5}$ . Процессы последующего превращения ОМССО в полимер в определяющей мере зависят от величин  $\Delta\bar{M}/\bar{M}$  и  $c_{OH}$ . В работе [75] проведено уточнение такой оптимизации по расходу сырьевых компонентов и их соотношению с учетом кинетики реакции гидролитической конденсации, а в [88] — по температурному режиму процесса.

## **6. Получение ООССО повышенной чистоты; возможности вторичной очистки олигомеров**

К диэлектрикам, используемым в электронном приборостроении, предъявляются высокие требования по однородности и чистоте [151, 152]. Задача совершенствования материалов состоит в улучшении этих характеристик или в уменьшении вредного влияния неоднородностей или примесей. В работе [153] приведен пример снижения пробивных характеристик и заглубления канала пробоя, обусловленных различными неоднородностями материала диэлектриков.

Полиорганосилоксаны — соединения, родственные, с одной стороны, силикатам с большими катионами, образующим ленточные структуры монтморилонитового, ксонотлитового и каолинитового типа [99] (и в этом смысле укладываемые в общую классификацию силикатов Белова [154, 155], а с другой стороны, — двуокиси кремния. Свойства силикатов и двуокиси кремния к настоящему времени изучены подробнее, чем свойства ПОССО, поэтому влияние примесей в ПОССО можно оценивать по их воздействию на свойства детально исследованных материалов на основе силикатов.

В промышленном производстве, лака КО-812 и других кремнийорганических лаков [51], а также и в обычной лабораторной практике стабилизация олигомеров в растворе достигается отмывкой гидролизата концентрированным раствором соли и последующей обработкой глиной КИЛ. Поэтому наиболее часто встречающаяся примесь в ПОССО — ионы щелочных металлов, являющиеся лимитирующими примесями для кремниевых и германиевых приборов и интегральных схем. В работе [156] рассмотрен эффект Пула — Френкеля в слабых (до  $4 \cdot 10^5$  В/см) полях в аморфной двуокиси кремния ( $E_{\text{пр}}^{\text{ПОССО}} \approx 5 \cdot 10^6$  В/см). Для пленок, не содержащих лимитирующих примесей, получена зависимость плотности тока от приложенного напряжения, которая имеет обычный для эффекта Пула — Френкеля вид:

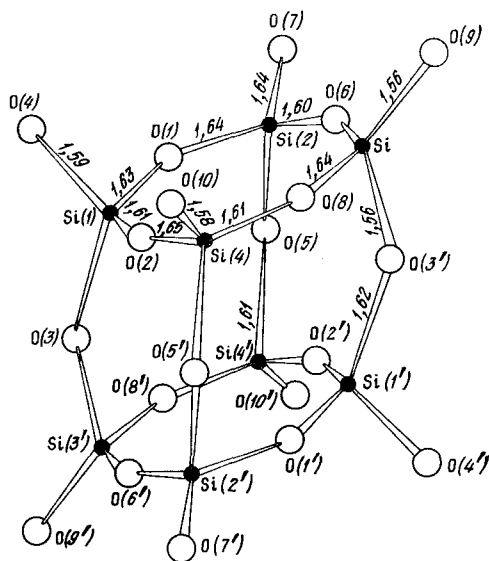
$$I = A \cdot \exp \{ -(E_{\text{акт}} - \beta F)^{1/2} / kT \}$$

где энергия активации  $E_{\text{акт}} = 0,2 - 1,0$  эВ,  $T = 295 - 362$  К, а уже при содержании ионов натрия  $n_{\text{Na}^+} = 10^{17} - 10^{20}$  см $^{-3}$ , что существенно ниже суммарной концентрации ионов щелочных металлов ( $\Sigma C_M$ ), в олигомерах, получаемых непосредственно из реакции, плотность тока становится пропорциональной  $n_{\text{Na}^+}$ . В предельно очищенных олигомерах  $n_{\text{Na}^+} = 5 \cdot 10^{13} \div 1 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$  и, следовательно, неизбежен ионный перенос в МДП-структурах под напряжением.

В структурах кремнезема имеется два типа организации ячеек  $[\text{SiO}_2]_{\infty}^0$  и  $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$  — в виде бесконечной трехмерной сетки и лент ксенолитового типа [157]. Силикаты  $\text{Ag}_{10}[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$  [115] и  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]_4 \cdot \text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ , включающие структурный элемент  $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$  [158] (рис. 5), близки или аналогичны по кремнекислородному каркасу циклосилесквиоксану  $\text{T}_8 - \text{R}_8 \cdot [\text{SiO}_{1,5}]_8$  (рис. 6) [159]. Это указывает на близость структурных элементов аморфного кремнезема, ПОССО и силикатов с крупными катионами, и если в [115] показана возможность перехода ленты — цикл для аниона  $[\text{Si}_4\text{O}_{13}]^{10-}$ , то в [49, 53] для структур типа  $\text{T}_8$  указывается на возможность обратного перехода цикл — лента, приводящего к образованию большого количества концевых  $\equiv \text{Si} - \text{O}$  связей, на которых фиксируются ионы щелочных металлов. Связанное с этим увеличение относительного количества немостиковых атомов кислорода [160] и ионогенных концевых групп делает возможным ионный и зарядовый транспорт. Эти результаты важны для оценки зависимости диэлектрических характеристик ПОССО от степени их очистки, как это следует, например, из работы [161].

Влияние степени очистки двуокиси кремния на теплоты десорбции продуктов дегидроксилирования и деэтоксилирования показано в работах [162, 163], а в работе [164] установлена зависимость активности кремнеземных наполнителей от химического состава, что, как будет показано далее, оказывает существенное влияние на характер реакции на границе раздела фаз [108].

Чувствительность по отношению к активным примесям, ПОССО с  $F \geq 3,0$ , имеющих строение, наиболее близкое к  $\text{SiO}_2$ , каркасным и лен-



точным силикатам, исследована в работе [165] методом импульсной поляризации и ЭПР. Показано, что даже очень малые количества ( $< 2 \cdot 10^{-2}$  масс.%) органических свободных радикалов оказывают заметное влияние на электретный заряд и на характер спектра ЭПР. В связи с этим особенно интересно указание на возможность низкотемпературного механо-химического образования свободнорадикальных состояний в

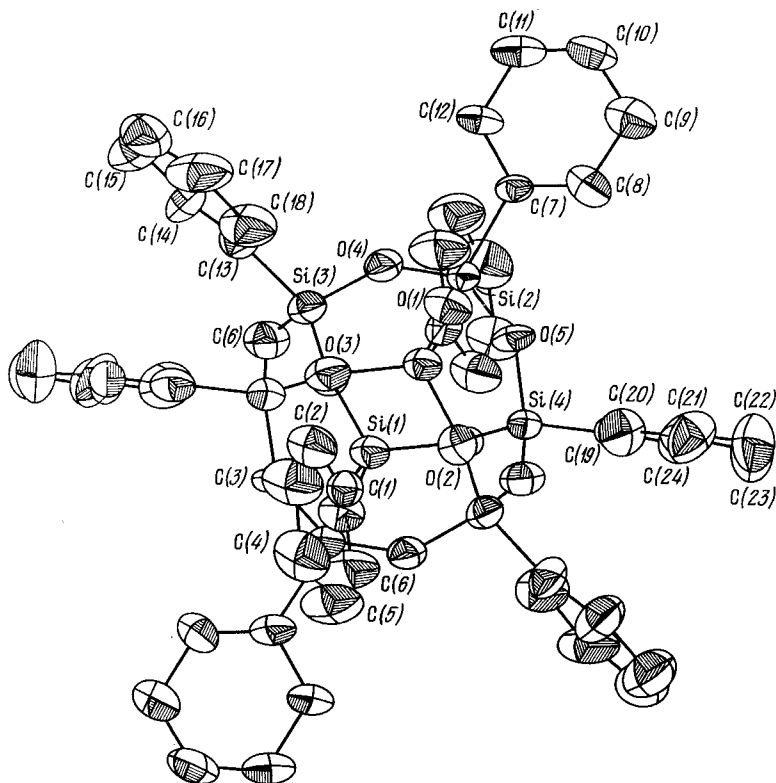
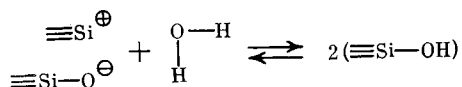


Рис. 6. Структура октафенилциклооктасилсесквиоксана  $[\text{RSiO}_{1.5}]_8$  (проекция вдоль линии  $\text{Si}(1)$  — середина грани  $\text{Si}(1') \text{Si}(2') \text{Si}(3') \text{Si}(4')$ ). Пронумерованы только независимые атомы;  $\text{Si}(1')$  обозначен атом, связанный с  $\text{Si}(1)$  центром симметрии [159]

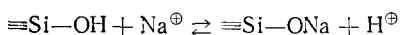
полиорганосилоксанах [166]. Релаксация напряжений в большой спирали циклолинейных ПОССО [121, 140] может проходить за счет разрыва некоторого количества связей  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$  [89] с образованием ионных [160] и свободнорадикальных состояний [166] определяющих собственную примесность ПОССО и в большой мере их электретную емкость [165]. Ионные состояния, как правило, в большей или меньшей степени компенсируются либо внешними примесями, либо за счет взаимодействия со следами воды:



Еще одной причиной образования неоднородностей в структуре олиго- и полиорганосилоксанов могут являться побочные реакции гидролитической конденсации ОХС, обусловленные наличием примесей в исходных мономерах. Примеси трихлорсилана могут в условиях гидролитической конденсации метил- или фенилтрихлорсилана инициировать гелеобразование, тогда как следы триметилхлорсилана вызывают эффективный обрыв роста цепи, что определяет необходимость тщательного контроля качества мономеров. В работе [167] предложен хрома-

то-атомноабсорбционный метод определения указанных примесей в четыреххлористом кремнии.

Таким образом, для получения достаточно чистого продукта, соответствующего требованиям электронного приборостроения, необходимо тщательно подготавливать реагенты, включая растворители и воду, а также выбирать подходящие материалы для технологического оборудования. Дополнительная очистка олигомера может быть достигнута его переосаждением из соответствующего растворителя. Однако трудно надеяться на достаточно полную очистку олигомера от ионов щелочных металлов, так как они, по-видимому, блокируют часть гидроксильных групп по ионно-обменной реакции типа:



Поэтому указанную проблему следует решать и другими методами, например, ограничением подвижности ионов связыванием их в комплексы с элементами матрицы. Известно, что для двуокиси кремния такая цель достигается ее легированием  $\text{Al}^{3+}$ , за счет чего образуются центры захвата. В работе [168] определены энергетические характеристики таких центров  $E_{\text{м}} = (0,50 \pm 0,05)$  и  $H_{\text{н}} = (0,65 \pm 0,09)$  эВ и уровень их содержания  $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Эти данные являются ориентировочными при выборе нижнего предела содержания аналогичных центров в полиорганомосилсесквиоксидах, где гетероатом алюминия химически введен в силоксановую цепь [169].

## 7. Модифицирование ООССО

Из последующего рассмотрения технологии получения и очистки ООССО для обеспечения возможности их применения в качестве диэлектрических материалов в полупроводниковой электронике [108—111] выяснилась особая роль явлений на поверхности подложки и в непосредственной близости к границе раздела [108, 170] твердых фаз, особая значимость наличия и концентрации гидроксильных групп, следов воды и лимитирующих примесей, а также строения аморфной фазы (в особенности соотношение разупорядоченности в ближнем и дальнем порядках) и напряжений, возникающих как в объеме аморфных пленок, так и на границе раздела с подложкой и в самой подложке. Для выяснения этих вопросов продуктивным явилось обращение к исследованиям на аморфной и кристаллической двуокиси кремния. Работы, связанные с изучением очень тонких пленок [171, 172] как естественных, выращенных окислением поверхности кремния, так и осажденных в плазме ВЧ-разряда, в общем не меняют, а лишь уточняют детали картины приграничной области, показанной на рис. 1. Можно даже сказать, что в последнее десятилетие более интенсивно стали исследоваться пленки двуокиси кремния с повышенным содержанием углеродных примесей [173], гидроксильных групп [17, 174] или пленки, сформированные при определяющем влиянии паров воды [17, 175]. Эта тенденция связана с тем, что присутствие ограниченного количества примесей, не сильно снижающих диэлектрические характеристики аморфного окисла, позволяет компенсировать обсуждавшиеся недостатки  $\text{SiO}_2$ . В связи с этим значительное развитие получили работы по исследованию состояния ОН-групп в кварце [176], кремнеземе [177], коллективных состояний для  $\text{SiO}_2$  различных модификаций [178—181] и дефектов структуры в аморфных пленках  $\text{SiO}_2$  на поверхности монокристаллического кремния [182].

Важным дополнением ко всему сказанному ранее о реперной системе  $\text{SiO}_2\text{—Si}$  является учет напряжений, возникающих в многослойных структурах. В работе [183], например, исследуется влияние термообработок на напряжения в пленках аморфной двуокиси кремния, наносимых на подложку металом электронно-лучевого испарения, а довольно старая работа [184] дает общий метод оценки внутренних напряжений, возникающих в многослойных структурах. Однако наиболее интерес-

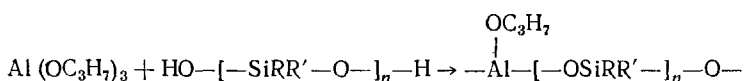
ным с точки зрения целесообразности модифицирования силоксанов является исследование влияния процесса легирования на релаксационные процессы в слоях двуокиси кремния [185].

Двуокись кремния отвечает основным требованиям электроники и электронного приборостроения и удобна в технологии, однако с трудом поддается модифицированию. Материал, способный конкурировать с аморфной двуокисью кремния, должен обладать высокими диэлектрическими свойствами, быть не менее технологичным и легко подвергаться модифицированию. Этим требованиям удовлетворяют структуры на основе ПОССО.

#### а) Модифицирование ООССО введением гетероатома непосредственно в силоксановую цепь

Модифицирование ООССО введением атомов Al, Ti, Pb в силоксановую цепь с целью получения полиорганозлементосилоксанов с улучшенными диэлектрическими характеристиками, отличными от ПОССО, описано в работах [111, 128, 169]. Гетероатомы алюминия вводили для снижения подвижности ионов щелочных металлов (преимущественно натрия), титана — для повышения диэлектрической проницаемости материала, а свинца — для понижения его проницаемости ускоренными ионами [111]. При этом важнейшим условием модифицирования было сохранение некристаллизуетости материала во всей области условий его эксплуатации (что впервые было обнаружено для немодифицированного ПОССО в работе [89]).

Существует ряд методов введения гетероатома алюминия в силоксановую цепь. Наиболее технологичным является получение олигомерных алюмоорганосилоксанов взаимодействием соединений алюминия (например, изопропилата алюминия) с  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксиорганосилоксанами, общей формулы  $\text{HO}[\text{RR}'\text{SiO}]\text{OH}$ , где R — метил, R' — метил, винил, образующимися за счет реакции с раскрытием цикла соответствующих ортаноциклосилоксанов со спиртовым раствором щелочи [128] с последующей нейтрализацией продуктов уксусной кислотой. В зависимости от соотношения реагентов и природы используемых силоксандиолов были синтезированы различные олигоорганоалюмосилоксаны: олигодиметилалюмосилоксаны с соотношением кремний: алюминий  $g=4; 8$  и  $12$ ; олигометилфенилалюмосилоксаны с  $g=1,8; 2,4; 3,6; 4,25; 13,2$  и олигометилвинилалюмосилоксан с  $g=12$ . Схема реакции, например, для эквимолярного соотношения реагентов, имеет вид:



Образуются линейные олигомеры, что подтверждается присутствием в ИК-спектрах полосы, с  $\nu=1130\text{ см}^{-1}$ , вызванной колебаниями C—O-связи в изопропильной группировке. При увеличении относительного количества силоксандиола, т. е. при избытке Si—OH-групп, эта полоса исчезает, что связано с образованием сетчатых олигомеров. Существенно, что и в этом случае образуются олигомеры, не содержащие гидроксильных групп, что следует из отсутствия характерных полос поглощения в ИК-спектре в области  $3600\text{—}3200\text{ см}^{-1}$ .

Следовательно, в системе изопропилат алюминия — силоксандиол возможна не только гетерофункциональная соконденсация, но также имеет место гомофункциональная конденсация силоксандиолов, катализируемая соединениями алюминия. Образующиеся олигомеры сохраняют хорошую растворимость в органических растворителях.

Пленки олигоорганоалюмосилоксанов (ООАСО) получали [128] из толуольных растворов на стеклянных, кремниевых и стальных подложках. Полимеризация осуществлялась термической обработкой и сопровождалась потерей плавкости и растворимости пленок. Жесткость пленок полиорганоалюмосилоксанов растет с уменьшением отношения  $g$ .

Хорошие покрытия образуются на основе лаков ММ-12, МВ-12 и МФ-13,2.

В работе [128] установлен факт более сильного межмолекулярного взаимодействия в полиорганосилоксанах по сравнению с ПОССО, подтвержденный данными ИК-спектроскопии и связанный с присутствием атома алюминия в силоксановой цепи. Диэлектрические параметры полиорганосилоксанов отвечают предъявляемым к ним требованиям при сохранении некристаллизруемости, присущей ООССО высокой функциональности. Дополнительно полиорганосилоксаны характеризуются пониженной по сравнению с ПОССО и  $\text{SiO}_2$  подвижностью ионов щелочных металлов, что позволяет заметно снизить дрейф параметров кремниевых полупроводниковых приборов во времени.

Перспективен способ получения модифицированных ООССО синтезом *спиро*-соединений, круг которых, по-видимому, в значительной мере ограничен соединениями элементов IV группы, например, титансодержащими [186].

Для получения олигоорганосилоксанов в принципе возможны и другие пути: создание реакционноспособных мономеров, включающих гетероатом [109—111, 187, 188] и взаимодействие ОХС с окислами и гидратами окислов элементов в особых условиях (например, в работе [189] исследован процесс взаимодействия МТХС с двуокисью титана в кипящем слое). Однако такие процессы менее селективны, чем направленный синтез олигомеров с гетероатомом в силоксановой цепи, и они могут приводить к олигомерам, включающим гетероатом как непосредственно в силоксановую цепь, так и в ее обрамление.

б) Модифицирование ООССО введением гетероатома в обрамление силоксановой цепи.

Большое количество работ, обобщенных в монографиях [48—50, 52, 92, 190], и работы [83, 96, 191, 192] посвящены влиянию обрамления силоксановой цепи на свойства полиорганосилоксанов (ПОСО). Подавляющее большинство таких работ связано с заменой алкильного радикала арильным или алкоксильным. Такие видоизменения обрамления нежелательны, так как они связаны с увеличением относительного содержания углерода, являющегося лимитирующей примесью в структурах диэлектрик — монокристаллической кремний (германий), от которой по возможности стараются избавиться при формировании окисно-металлических пленок и покрытий [16].

Более однородные материалы, с лучшим распределением модифицирующих гетероатомов, могут быть получены при раскрытии пространственных циклов типа  $T_8$ ,  $T_{10}$  или  $T_{12}$  с образованием соединений лестничного (двухтяжевого) строения [53] и одновременным введением металлоорганических соединений, тетрабутоксититана [36, 83] или тетраэтоксисилана и др. [165, 193], присоединяющихся к немостиковым атомам кислорода. Влияние металла на силоксановую цепь через кислород локализуется в моно- и олигоэлементосилоксанах вблизи  $M-O-Si$ -группы [161]. Образующиеся таким образом олигомеры сохраняют способность к полимеризации, а соответствующие полимеры, обладая заданными диэлектрическими характеристиками, сохраняют некристаллизруемость ПОССО.

в) Модифицирование ПОСО химическим легированием

Метод химического легирования позволяет, используя сравнительно малые количества легирующих элементов и добавок, резко изменить характеристики полимеров, придавая им и материалам на их основе специальные свойства, необходимые для конкретных областей применения [194, 195]. Известно, что термо- и термоокислительная стойкость полидиорганосилоксанов значительно возрастает при введении в главную цепь ряда гетероатомов [50, 196]. Сходный эффект может быть достигнут и введением в полимерную матрицу некоторых низкомолекулярных силоксанов [197] или элементоциклосилазанов (например содержащих титанофосфинатную группу), действие которых, по-видимому, состоит в формировании редких межцепных сшивок. Такие сшивки, даже при очень

низкой их концентрации, изменяют свойства полимера, который не может более рассматриваться как линейный; изменяются его термостабильность, механические свойства [198] и электрическая прочность.

В случае сформированных ПОССО такой механизм не может быть реализован, и химическое легирование осуществляется на стадии формирования пленки олигомера введением малых количеств металлоорганических или органических соединений, реагирующих с олигомерами и включаемых в полимерную матрицу в ходе отверждения [165, 193]. Этот метод позволяет в известных пределах управлять электрофизическими, в особенности электретыными характеристиками материалов. В этом случае помимо формирования дополнительных сшивок между элементами спирали или между циклолинейными цепями полимера добавки могут включаться в обрамление главной цепи. Соотношение этих процессов определяется как условиями введения добавок, так и условиями отверждения полимера.

Процессы химического легирования ПОСО, так же как это имеет место при легировании полупроводников [3], включает в себе принципиальную трудность, связанную с ограниченной емкостью матрицы, т. е. ее способностью включать в свою структуру не более строго определенного количества легирующего материала. За этими пределами начинаются явления, как правило, сводящие на нет все преимущества, достигнутые модифицированием исходной матрицы. Трудно сказать, с чего начинается ухудшение материала: с появления предвыделений новой фазы или разрушения участков матрицы, непосредственно прилегающих к областям подложки с градиентом электрического поля (поверхностным дефектам, заряженным примесям, выходам дислокаций на поверхности монокристалла) — оба эти процесса трудно разделить во времени. Затем следует появление разрывов сплошности матрицы с сегрегированием примеси по границам макроблоков, аналогичным описанному в работе [199], и, наконец, образуются кристаллические или аморфные включения самостоятельной фазы допанта или продуктов его независимого от матрицы превращения. В случае легирования в концентрации далеко выходящей за пределы химической емкости матрицы, все эти эффекты присутствуют одновременно [193].

Перечисленные способы модифицирования, в особенности химическое легирование, сильно зависят от условий превращения ООССО в соответствующие полимеры, а также от химической природы используемых олигомеров и модификаторов.

#### IV. ПРОЦЕССЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ

Олигоорганосилсесквиоксаны в связи с их нестабильностью (склонностью к структурированию как в твердом состоянии, так и в растворе)<sup>1</sup> не представляют практической ценности.

Для превращения этих полупродуктов в готовые материалы, необходимо перевести олигомеры в соответствующие высокомолекулярные продукты. Общие закономерности процесса поликонденсации ООССО рассмотрены в ряде работ [49, 50, 52, 53, 78, 89, 90, 92, 119, 129, 275]. При термической переработке олигомеров условно можно выделить два этапа процесса. Первый этап развивается в расплаве олигомера при температурах 70—120°С (в зависимости от величины молекулярной массы ( $M_{\text{ООССО}}$ ) и от ММР олигомера). Второй этап протекает в твердой фазе после отверждения. Конкурирующими реакциями являются реакция поликонденсации по гидроксильным группам и раскрытие циклов. В действительности температурные области этих реакций мало перекрываются — первая реакция практически полностью завершается по достижении температуры 200°С, в то время как вторая при этих темпе-

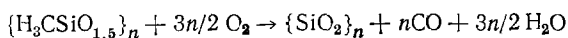
<sup>1</sup> Исключением из этого правила являются циклические пространственные соединения, например, октаорганочиклооктасилсесквиоксаны ( $T_8$ ), образующие самостоятельный подкласс силсесквиоксанов [200], но они также обладают низкими механическими свойствами.

ратурах только начинается. Однако обе реакции влияют на формирование структуры матрицы ПОССО. Учитывая данные по структуре аморфного кремнезема [157], необходимо допустить наличие остаточных гидроксильных групп в ПОССО вплоть до температур, существенно превышающих температуру термического или термоокислительного отщепления углеводородных радикалов [120]. Наличие остаточных гидроксильных групп в ПОССО-матрице играет важную роль при взаимодействии ПОССО с подложками [108]. Низкомолекулярные соединения типа  $T_8$  и другие пространственные циклы с трудом поддаются термической полимеризации, для них более характерны каталитические реакции с раскрытием цикла [53] по типу полимеризации циклических олигомеров с  $F=2,0$  [145, 147, 201] или зашивка под действием излучений высоких энергий [57, 110, 111].

Процессом, скорее относящимся к превращениям в твердой фазе под действием высоких температур [202], является отщепление органических радикалов, приводящее к получению материала, по свойствам близкого к двуокиси кремния [120]. Однако чистота такого материала, полученного в обычных условиях в блоке, значительно уступает чистоте двуокиси кремния, полученной расплавлением кварца, окислением поверхности кремния и даже разложением тетраэтоксисилана или других кремнийорганических мономеров. Это связано с тем, что при термической деструкции полиорганосилоксана, так же как и полиорганосилоксанов [203], происходит выделение новой фазы в виде кластерного или коллоидного углерода или включений графита, сопровождающееся потемнением материала. Излучения высоких энергий (ультрафиолетовое, рентгеновское, пучки нейтронов, электронов, протонов) в смысле деструкции полимеров сходны с высокими температурами.

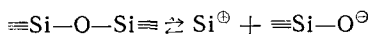
В работах [204, 205] изучалось действие УФ-излучения в области 265 и 420 нм и пучков протонов с энергией 500 кэВ на ПОСО в зависимости от органического радикала, и было, в частности, показано, что замена в ПМССО 27—50 моль. % метильных групп на фенильные заметно повышает радиационную стойкость полимеров. Устойчивость органических радикалов, особенно фенильных, к воздействию температуры и облучения может быть существенно повышена введением в органосилоксановую матрицу переходных металлов или других комплексообразующих наполнителей [206—209].

Получение исходя из ПОССО материала, по составу идентичного двуокиси кремния, крайне необходимого для целей электроники, оказывается возможным при термоокислительном отжиге тонких (до 1 мкм) пленок ПМССО с  $F \geq 3,0$  [120]. В этом случае процесс в вакууме может быть описан брутто-реакцией:

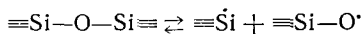


Летучие продукты реакции покидают пленку, не вызывая нарушений ее сплошности. Процесс приводит к образованию новых силоксановых связей, обеспечивающих межцепные сшивки.

При рассмотрении зависимости механизма поликонденсации от температуры необходимо учитывать, что, как было показано, в частности, в работе [108], при умеренных температурах (до  $\sim 400^\circ C$ ) превалирует гетеролитический механизм расщепления силоксановых связей:



а при более высоких (выше  $400^\circ C$ ) — гомолитический механизм:



Низкотемпературное отверждение силоксанов ускоряется ионными катализаторами [144, 146, 210]. Существование различных механизмов поликонденсации иллюстрируется результатами определения скорости отверждения тонких пленок олигомера на различных подложках (рис. 7).

Знание только общих закономерностей поликонденсации ООССО оказывается недостаточным для разработки процессов получения диэлектрических пленок и покрытий непосредственно на поверхности любых полупроводников.

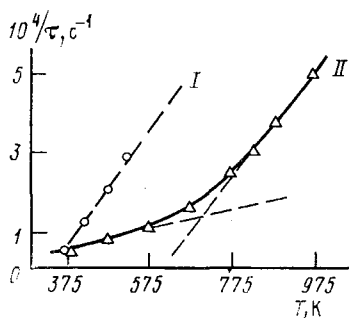


Рис. 7. Зависимость скорости отверждения олигометилсилесквиоксана на различных подложках: I — на металле; II — на монокристаллическом кремнии

Для лучшего понимания задач, возникающих при разработке таких материалов, перечислим лишь основные из предъявляемых к ним требований:

- 1) сумма диэлектрических свойств, не уступающая аморфной двуокиси кремния ( $\epsilon \sim 3,0$ ;  $\operatorname{tg} \delta \sim 1 \cdot 10^{-2}$ ; число  $n_{\text{пор}} < 5 \text{ см}^{-2}$ ;  $E_{\text{пр}} > 1 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $\rho_v > 1 \cdot 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ;  $Q_v \sim 5 \cdot 10^{11} \text{ ед.эл. ст. заряда} \cdot \text{см}^{-2}$ ;  $\mu_{\text{М}}^{\text{ООССО}} \sim \mu_{\text{М}}^{\text{SiO}_2}$ );
- 2) предельно достижимая гомогенность как слоевая, так и по поверхности при отсутствии любых включений другой фазы;
- 3) минимальные напряжения как в объеме диэлектрической пленки, так и на границе раздела с полупроводником;
- 4) сохранение на исходном уровне, а по возможности уменьшение концентрации поверхностных состояний защищаемого полупроводника;
- 5) устойчивость к воздействию агрессивных сред ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  и др.), влаги и растворителей;
- 6) устойчивость к воздействию ускоренных ионов;
- 7) модифицируемость в достаточно широких пределах, по крайней мере по  $\epsilon$  и  $Q_v$  ( $2,0 < \epsilon < 15$ ;  $1 \cdot 10^{10} < Q_v < 1 \cdot 10^{14}$ ), при сохранении других диэлектрических характеристик на достаточно высоком уровне;
- 8) способность к травлению стандартными растворителями со скоростями ( $v_{\text{тр}}$ ), сравнимыми с  $v_{\text{тр}}^{\text{SiO}_2}$  и модифицируемость по  $v_{\text{тр}}$ .

Естественно, всем этим требованиям одновременно не может соответствовать ни один материал. Необходимо создание ряда материалов одного класса, получаемых по однотипным технологическим процессам.

В серии работ [36, 55—57, 70—75, 83, 86, 88, 89, 99, 107—112, 118, 120, 128, 140, 160, 165, 169, 170, 193, 194, 211, 212, 275] в соответствии с этими требованиями на основе всесторонних исследований связи условий получения и превращения с молекулярной и фазовой структурой продуктов и с обеспечением контроля их физико-механических и электрофизических характеристик разработаны диэлектрические материалы, имеющие перспективу применения в электронике и приборостроении.

Однородные олигомеры, не содержащие частиц гетерофазы (геля), получают в реакторе полного вытеснения проточного типа с параллельным вводом компонентов. Широкое ММР осложняет технологию отверждения олигомеров. Плавление в широких температурных пределах приводит к тому, что в течение некоторого времени с начала процесса олигомер существует в виде двухфазной системы. Реакции в жидкой фазе протекают быстрее, чем в твердой; поэтому в расплаве полимеризация уже завершится в то время, как часть олигомера еще не расплавится, а к тому времени, когда расплавится и начнет полимеризоваться остаток олигомера, головная фракция уже перейдет в твердое состояние. Кроме того, условия полимеризации вблизи верхнего предела интервала температур плавления отличаются от начальных, что создает дополнительную неоднородность и напряжения в пленке. В работах [78, 90]

отмечается, что более крупные олигомерные заготовки создают более дефектную структуру.

В условиях широкого ММР затруднен рост больших спиралей и становится возможным чередование спиральных структур с конотлитовыми [99], а наличие таких сравнительно небольших ленточных включений может приводить к снижению электрической прочности материала. Таким образом, для получения качественных диэлектрических пленок на основе ПОССО предпочтительно иметь олигомер с максимально узким ММР (в пределах индивидуальных олигомерных молекул) и это диктует необходимость оптимизации процесса синтеза ООССО по ММР.

Для получения композитов и пресс-материалов на основе ООССО в качестве связующего перед окончательной стадией полимеризации в олигомере оставляют часть растворителя. Это обеспечивает лучшее перемешивание и формование изделий, а также снижает адгезию композитов к пресс-формам. При создании тонких слоев на большой площади такая методика неприемлема, поскольку на поверхности пленки в этом случае могут образовываться многочисленные дефекты (например, крупные и мелкие пузыри открытого и закрытого типа), возникающие при удалении растворителя и воды, образующейся в процессе поликонденсации. Хотя такие неглубокие дефекты не влияют на интегральные диэлектрические свойства сформированных пленок ПОССО, они могут



Рис. 8. Сравнительная структура участков электрического пробоя пленок полиметилсилсесквиоксана и аморфной двуокиси кремния ( $\times 600$ ) [120, 140]: *а* — совершенная поверхность пленки ПМССО с разнотолщинностью; *б* — пробой совершенной пленки ПМССО (сверху нанесен Al-электрод) на монокристаллическом кремнии (10 актов пробоя в один участок с восстановлением электрической прочности после 9 циклов): *О* — центр кратера пробоя; *1* — оплавление материала электрода вдоль траектории пробоя; *2* — разрывы Al-электрода с оплавлением, связанные с поверхностными пробоями; *3* — массивные разрывы Al-электрода, связанные с пробоем обратными токами; *4* — сателлитные проколы Al-электрода; *в* — пробой пленки аморфной двуокиси кремния (сверху нанесен Al-электрод) на монокристаллическом кремнии (однократный пробой): *1* — кратер пробоя; *2* — сателлитные пробои на периферии; *3* — выбросы оплавленного материала электрода



оказаться слабыми участками при локальном пробое. Поэтому отверждение проводят в контролируемых условиях [120, 128, 140], обеспечивающих удаление растворителя и конденсационной воды через поверхность пленки.

Сформированные таким образом диэлектрические слои на основе полиметилсилсесквиоксана, полифенилсилсесквиоксана и других ПОССО [89, 108—112, 120, 140] отличаются однородностью по объему и ровной поверхностью (см. рис. 8, а) со средними размерами неровностей (типа сферических ростовых образований), меньшими, чем у термоокислительной двуокиси кремния [213] и меньшими выбросами диэлектрического материала при многократном пробое, чем в случае однократного пробоя пленки  $\text{SiO}_2$  (рис. 8, б, в).

К сожалению, прямой контроль процессов поликонденсации ООССО непосредственно на защищаемых поверхностях трудно осуществить традиционными методами в связи с малыми толщинами образующихся пленок. Однако учитывая факт иницирующего воздействия точечных дефектов монокристалла кремния [108], можно воспользоваться результатами исследования этих процессов на образцах свободного олигомера.

В работе [214] изучены эффекты потери массы и тепловые явления в процессе поликонденсации ряда олигомеров.

## **V. ВОПРОСЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЛИГО- И ПОЛИОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ С ТВЕРДОЙ ГЕТЕРОФАЗОЙ**

Первые применения ПОССО высокой функциональности были связаны с их термостойкостью и гидрофобностью. На этом этапе определяющее значение имели также такие показатели материалов как их устойчивость к действию высоких температур и ионизирующих излучений [202—205, 209], агрессивных сред [215—217], механические характеристики [198] экономичность, достигаемая разнообразием способов получения связующих [71—73, 107, 218—222] и композитов на их основе [223—229]. Уже на первом этапе исследований были получены композиты с интересными электрофизическими [55, 152, 190] и электронными [229] характеристиками. Следующим этапом можно считать работы, связанные с исследованием механизмов взаимодействия реакционноспособных мономеров [133, 189, 192, 230—233] и олигомеров [134, 234—236] с твердой фазой наполнителя — текстильных волокон, силикатов и цементов, силикагеля и аэросилов с учетом наличия функциональных групп на их поверхности [236, 237]. И, наконец, на систематической основе представлений о переходном слое в системах: полупроводник — диэлектрик и металл — диэлектрик [7, 8, 13, 35, 36, 238—240] и о строении поверхностных слоев аморфных элементокислородных твердых фаз [160, 180, 241], а также экспериментального материала, полученного на системах: кремнийорганический диэлектрик — кремний и кремнийорганический диэлектрик — металл [54, 56, 109—111, 120, 128, 129, 140, 151, 165, 169, 193, 212] в работах [108, 170] сформулированы общие положения о взаимодействии на границе раздела двух твердых фаз, одна из которых является кремнийорганическим диэлектриком.

### **1. Смесевые композиции на основе кремнийорганических связующих**

Вопросы создания композиций, наполненных стекловолокном, и их характеристики всесторонне освещены в литературе [47—53, 92, 190], в связи с чем в настоящем разделе рассматриваются лишь отдельные примеры смесевых композиций на основе кремнийорганических связующих (КОС) [71, 107], представляющих интерес либо по области их применения, либо с точки зрения выявляемых общих закономерностей.

Возможности применения органосилоксанов в электротехнической промышленности для создания изолирующих слоев и эмалей, повышенной стойкости по отношению к нагреву и пониженной горючести с ма-

лым выделением токсичных летучих веществ, были впервые рассмотрены Шварцем [129]. Вопросам термостойкости композитов на основе наполненных полиорганосилоксанов посвящен ряд работ [206—209, 223, 224]. Отмечается, что термостойкость полифенилсилесквиоксанов, наполненных металлами, возрастает в зависимости от металла-наполнителя в ряду:  $Pb < Fe < Ni < Bi < Cd < Cu < Co$ . Активность металла определяется не только его химической природой, но и степенью дисперсности, что подтверждается на примере композита КОС и порошка карбонильного железа [226].

В сообщении [223] доложено о создании ряда термо- и коррозионно-стойких диэлектрических композиций на основе олигомеров, получаемых гидролитической конденсацией ОХС (МТХС, фенилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана) в присутствии хлорного железа, и цинковой или алюминиевой пыли или двуокиси титана в качестве наполнителей и рассмотрены возможности модифицирования лаковых композиций составом органических растворителей, добавками полиэфира (в случае горячего отверждения: 2 ч при 180—200°С) или алкидной смолы (при холодном отверждении: 2 ч при комнатной температуре). Доклад [224] посвящен сравнительному изучению характеристик эмалей из этих композитов на стальных подложках. При удовлетворительных диэлектрических параметрах лучшей термостойкостью обладает полиметилфенилсилоксановая эмаль с цинковой пылью, а химической и атмосферостойкостью — эмаль с рутильной фазой двуокиси титана, модифицированная 20 масс. % полиэфира.

Ранее уже отмечалось определенное структурное сходство между ПОССО, в особенности полученными при определенных условиях [99], и силикатами с большими катионами [154, 155]. В связи с этим определенный интерес представляет исследование взаимодействия и структурных превращений в композитах ПОССО с железосодержащим хризотиласбестом [227] и КОС с фторфлогопитом [228]. Особый интерес представляет первая композиция, так как надмолекулярная организация хризотиласбеста, имеющего формулу  $Mg_3[Si_4O_{11}] \cdot (OH)_6 \cdot H_2O$ , относится к крайне редкому типу трубчатых кристаллов и хорошо согласуется со спиральной организацией ПОССО [140]. Кроме того, как видно из формулы, этот минерал содержит большое количество активных гидроксильных групп и, учитывая его собственную низкую (преимущественно ионную) электропроводность и способность к соконденсации по гидроксильным группам с ООССО, обеспечивает высокую термостойкость и хорошие диэлектрические характеристики композита [227].

Наиболее впечатляющий результат в области применения смесевых композитов КОС с наполнителем в электронном приборостроении получен при исследовании фотоемкостных характеристик неоднородных структур, представляющих собой дисперсии фотопроводниковых микрокристаллических частиц сульфида кадмия в кремнийорганическом лаке [229]. Экспериментально доказана возможность разработки на основе этого композита фотоваракторных элементов для диапазона частот  $10^3$ — $10^6$  Гц при освещенностях  $10^{-2}$ — $10^3$  Лм с максимальным коэффициентом перекрывания  $\sim 5$ .

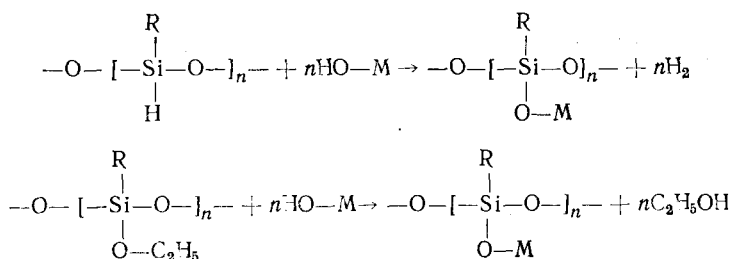
## **2. Соконденсация моно-, олиго- и полиорганосилоксанов с функциональными группами на поверхности твердой фазы**

Процессы формирования границы раздела при взаимодействии моно-, олиго- и полиорганосилоксанов с аморфными или поликристаллическими окисными фазами довольно сложны. В этом случае фаза подложки своим строением «диктует» структуру границы сопряжения, как это показано в работе [241], где подчеркивается определяющая роль ближнего порядка на формирование поверхностного слоя при молекулярном наплавлении оксидов на основании принципа изоэнергетического состояния кислорода, характеризуемого в любых твердых устойчивых окислах

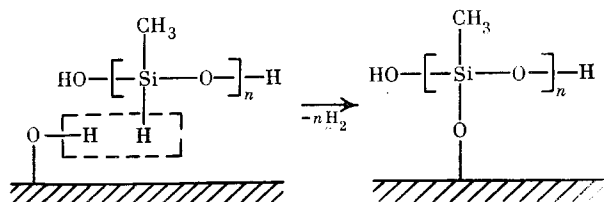
примерно постоянной суммарной энергией связей  $\Sigma E_{\text{Si-O}} \cong 240$  ккал/г-атом. Расширенным методом Хюккеля — Хоффмана выполнен расчет (проведенный экспериментально) в частности для тетраэдра  $[\text{SiO}_4]$  в  $\text{SiO}_2$ , который привел к следующим результатам: заряд на атоме кислорода  $N_o = -0,93$ ; заселенность (полный порядок) Si—O-связи;  $P_{\text{Si-O}} = 0,539$ ; энергия связи  $E_{\text{Si-O}} = 104,3$  ккал/моль;  $\pi$ -связывание  $\sim 16\%$ ; координационное число  $k = 2$  и суммарная электронная заселенность связи кислорода в решетке двуокиси кремния  $kP_{\text{Si-O}} = 1,078$ , т. е. примерно равная  $kP_{\text{O-O}} \sim 1$ , как и в других устойчивых окислах. Эти выводы хорошо согласуются с результатами работы [180], где на основании данных по расщеплению оптических частот в аморфных телах авторы приходят к заключению о малом вкладе за счет влияния ориентации кремнекислородных тетраэдров и о необходимости учета дальнедействия введением члена, связанного с кулоновскими силами, которые обусловлены наличием эффективных зарядов на атомах кремния и кислорода. В работе [241] подробно исследовано состояние гидроксильных групп на поверхности окисла и обсуждена причина различия в состоянии гидроксильных групп на поверхности аэросилов и кварцевого стекла ( $[\text{SiO}_4]$ -октаэдр) и силикагелей и гидрогеля кремниевой кислоты ( $[\text{SiO}_6]$ -гексаэдр). В этом случае различие вызвано связью OH-группы с ближайшим атомом кремния, состояние которого также зависит от координации. Выводы работы [241] о различных состояниях OH-группы на поверхности  $\text{SiO}_2$  подтверждаются получением аэросилов с изолированными аминогруппами на поверхностях [237].

Эти работы, выполненные на простых объектах, позволяют хотя бы качественно понять процессы, протекающие на поверхности материалов, родственных полиорганосилоксанам [134, 233, 235, 236].

Показано, что взаимодействие полидиметилсилоксановых каучуков с аэросилом протекает по силанольным группам [236] что подтверждается различным поведением каучуков со свободными и блокированными концевыми силанольными группами. Однако в указанной системе определяющую роль играют все же силы физического взаимодействия, что проявляется в понижении содержания связанного с аэросилом полимера при температурах выше  $200-240^\circ\text{C}$ . Напротив, в случае модифицирования поверхности высокодисперсной двуокиси кремния низкомолекулярными силаннами и силоксанами установлен факт образования химической связи [134] между поверхностью двуокиси кремния и используемыми соединениями. Как установлено в [34], различное взаимодействие кремнийорганических мономеров и олигомеров [233] с портландцементом состава (масс. %): 22,06  $\text{SiO}_2$ ; 3,98  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3,89  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 63,9  $\text{CaO}$ ; 2,68  $\text{SO}_3$ ; 1,65  $\text{MgO}$ ; 1,42  $\text{H}_2\text{O}$  и 0,27  $\text{Na}_2\text{O}$  и его полностью (на 99,9%) гидратированной модификацией определяется преимущественно соотношением двух процессов — химической реакцией по активным группам (Si—H; Si—OH; Si—OR) и адсорбцией. Продукты химических реакций идентифицированы хроматографически [233]. Например, наличие в продуктах молекулярного водорода и этилового спирта связано с протеканием следующих процессов:



Особенно важен факт обнаружения молекулярного водорода, что подтверждает схему, предложенную в работе [234]:



Согласно этой схеме, сохраняются концевые гидроксильные группы олигомера, которые могут принимать участие в дальнейшей поликонденсации или соконденсации с эпоксидными смолами. Хотя в работе [234] не приводится результат анализа продуктов реакции на присутствие молекулярного водорода, однако предложенная схема подтверждается результатами работы [233].

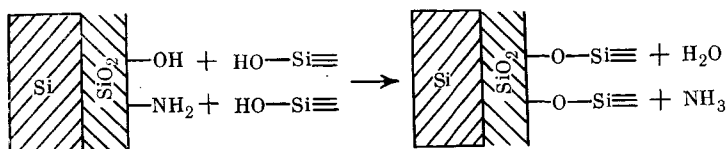
### 3. Механизм взаимодействия олиго- и полиорганосилоксанов с поверхностью монокристаллического кремния и возможности полимеризационного наполнения полиорганосилсесквиоксанов

Выше отмечалось, что среди полиорганосилоксанов наилучшими диэлектрическими характеристиками, не уступающими аморфной двуокиси кремния, обладают полиорганосилсесквиоксаны с  $F \geq 3,0$  и с малыми радикалами, как правило метильными. В связи с этим ПМССО нашли применение в полупроводниковых приборах и интегральных схемах в качестве пассивирующих пленок, активных диэлектрических слоев, защитных покрытий и масок в процессах легирования [56, 108, 110, 111]. Преимущества, достигаемые применением ПОССО, связаны не только с упрощением технологии формирования слоев и пленок непосредственно на поверхности полупроводникового монокристалла и с их некристаллизующестью [89, 110, 111], но и с возможностью пассивации поверхности монокристалла при взаимодействии ее с ПОССО благодаря понижению концентрации поверхностных состояний (типа поверхностных примесей и точечных дефектов). Явление вызвано протеканием на поверхности монокристалла сложного комплекса химических реакций.

Напомним, что в системе монокристаллический кремний — аморфная двуокись кремния имеется переходный слой на границе раздела фаз, завершающийся тонким слоем естественного окисла, который вырастает на поверхности кремниевого монокристалла при комнатной температуре на воздухе. Толщина этого слоя меняется в зависимости от материала монокристалла и внешних условий в пределах 15—30 Å. Природа межфазных состояний определяется пересыщением кислородом приповерхностного слоя монокристалла, наличием напряжений несоответствия между приповерхностным слоем, подверженным растягивающим напряжениям, и псевдокоэзитивным слоем, подверженным сжимающим напряжениям, а также наличием микрокристаллитных включений и разрывов сплошности в промежуточной прослойке  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ). Кроме того, концентрация межфазных состояний заметно возрастает из-за наличия на поверхности монокристалла междоузельных атомов кремния — адатомов, вакансий и их кластеров [108], а также вследствие присутствия гидроксильных и других функциональных групп (например,  $\text{NH}_2$ ) и сорбированных примесей на поверхности двуокиси кремния. Влияние межфазных состояний на электронику структур полупроводник — диэлектрик подробно описано в литературе [151]. Рассмотренные в гл. II самоограниченные упорядоченные кластеры [20] по своему строению весьма близки к ПОССО, а напряжения, возникающие в переходной области, могут частично релаксировать за счет расщепления  $\text{Si—O}$ -связи по свободнорадикальному механизму [166].

Рассмотрим, исходя из изложенного ранее материала, механизм взаимодействия ПМССО с пленкой естественного окисла. Взаимодейст-

вие с расплавом олигомера начинается с поверхности окисла по функциональным группам [169] по схеме:



При этом отвод летучих продуктов реакции от поверхностных слоев не представляет трудностей. Следующая стадия, инициируемая свободно-радикальными состояниями, присутствующими в псевдокоэзитном слое, состоит во включении вещества этого слоя в полимерную матрицу, что сопровождается повышением общей функциональности материала. Учитывая соотношение количеств взаимодействующих ОМССО и аморфной двуокиси кремния, которое легко находится из относительных толщин слоев — в среднем  $\sim 20 \text{ \AA}$  слой  $\text{SiO}_2$  (включая слой  $\sim 10 \text{ \AA}$   $\text{SiO}_x$ ,  $x < 2$ ), и  $\sim 5 \cdot 10^4 \text{ \AA}$  слой ОМССО, легко понять, что суммарное увеличение функциональности будет малым.

Следующая, завершающая стадия связана с поликонденсацией олигомера при  $180\text{—}200^\circ\text{C}$  с образованием на поверхности подложки неплавкого и нерастворимого каркасного полимера. В этом температурном интервале завершаются процессы включения слоя двуокиси кремния в общую структуру полимера и резко уменьшается концентрация гидроксильных групп. Взаимосвязь структур: олигомер — полимер — синтетическая двуокись кремния (из полимера) — плавленный кварц

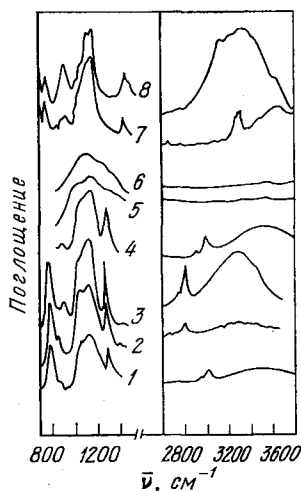
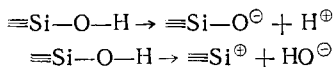
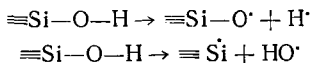


Рис. 9. Сравнительная ИК-спектроскопия полиорганосилесквиоксанов, синтетической двуокиси кремния и плавленного кварца [89, 110, 111, 120, 275]: 1, 2 и 3 — ОМССО,  $F=3,25$ ,  $F=3,14$  и  $F=3,0$  соответственно; 4 — ПМССО,  $F=3,0$  (предполимер); 5 — ПМССО, отожженный на воздухе при  $700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч; 6 — плавленный кварц; 7 — октафенилциклооктасилесквиоксан; 8 — тетрафенилтетрагидроксиклкотетрасилоксан

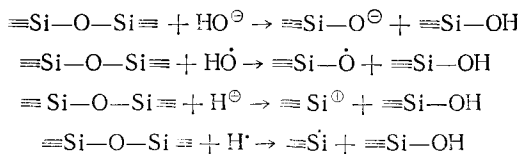
и характер превращений видны из сравнения их ИК-спектров, показанных на рис. 9. Наличие в сформированном полимере небольшого, но конечного количества гидроксильных групп обеспечивает возможность образования при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$  ионных состояний в релаксированной ПОССО-матрице, а при температурах  $200\text{—}400^\circ\text{C}$  конкурентного протекания как гетеро-, так и гомолитического процессов расщепления силанольной связи; при температурах выше  $400^\circ\text{C}$  последний процесс становится преобладающим [108]. Эти процессы описываются уравнениями реакций образования ионных состояний:



и свободнорадикальных состояний:



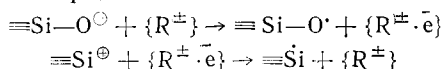
Термины «ионное состояние» и «свободнорадикальное состояние» означают, что заряд или неспаренный электрон на атомах кремния или на становящихся немостиковыми атомах кислорода связаны и локализованы на определенном элементе матрицы [108], и их движение реализуется по механизму обменного взаимодействия с ближайшими соседями [160, 170]. Нецепные продукты расщепления силанольных связей  $\text{HO}^\ominus$ ,  $\text{H}^\oplus$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  не локализованы, обладают определенной подвижностью в силоксановой матрице и способны к взаимодействию с ПОССО по механизму с раскрытием цикла [108, 170]:



Учитывая, что макроскопическая подвижность фрагментов трехмерной силоксановой цепи, на которых локализованы ионные или свободнорадикальные состояния, равна нулю при концентрации гидроксильных ионов или радикалов  $c_{\text{HO}^\ominus} \leq a$  или  $c_{\text{H}^\bullet} \leq b$  (когда мала вероятность их рекомбинации), можно утверждать, что до определенного предела концентрации процессы генерации ионных или свободнорадикальных состояний в матрице превалируют над процессами их рекомбинации.

Структурными дефектами поверхности бездислокационного монокристалла кремния являются точечные дефекты типа междоузельных атомов, вакансий или их кластеров. Рассмотрим только индивидуальные дефекты, что не изменяет общей картины. В случае упрощенной модели участка поверхности монокристалла кремния с двумя точечными дефектами — вакансия и междоузельный атом — дальнедействие этих дефектов в ПОССО-матрице на основании данных работы [242] оценивается величиной более 54 Å [108], что для полифенилсилсесквиоксана с мецепным расстоянием  $d=12,8$  Å [89] охватывает в направлении, перпендикулярном границе раздела фаз, более четырех молекулярных слоев, а для ПМССО с  $d=8,4$  Å — более шести молекулярных слоев.

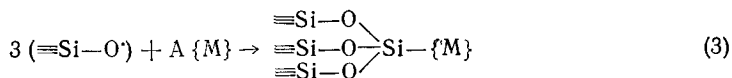
Расщепление силанольных связей может происходить под действием градиента электромагнитного поля точечных дефектов междоузельного атома или вакансии (подобно рассмотренному в работе [240]). Градиенты электромагнитного поля точечных дефектов одновременно являются движущей силой перемещения ионных и свободнорадикальных состояний по органосилоксановой матрице. Учитывая парамагнетизм подавляющего большинства рассматриваемых поверхностных состояний монокристалла кремния, взаимодействие с ними выходящих на границу раздела ионных состояний происходит как показано в работе [108], в результате переноса заряда:



где  $\{\text{R}^\pm\}$  — представление полупроводника в виде бесконечного донорно-акцепторного резервуара относительно единичного иона.

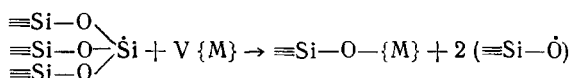
В результате перезарядки образуются локализованные свободнорадикальные состояния, способные при достаточном приближении к границе раздела фаз к взаимодействию с неспаренными электронами, локализованными на дефектах. Незначительное количество заряженных поверхностных состояний взаимодействует непосредственно с выходящими на границу раздела ионными состояниями.

При приближении свободнорадикальных состояний типа  $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$  к междоузельному атому кремния на поверхности монокристалла возможно постадийное взаимодействие с его тремя нескомпенсированными связями, что суммарно может быть описано выражением:

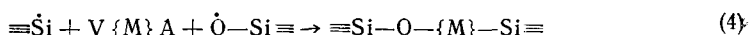


где  $A\{M\}$  — междоузельный атом (Si) на поверхности монокристалла ( $\{M\}$ ), именуемый в дальнейшем адатомом.

Аналогично может быть описано взаимодействие свободнорадикального состояния типа  $\equiv \dot{\text{Si}}$  с точечным дефектом типа вакансии  $V\{M\}$ :



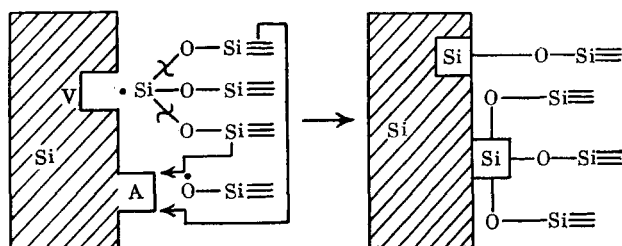
Учитывая, что на атомной плоскости бездислокационного монокристалла число вакансий примерно равно числу адатомов [108, 243], а число генерируемых в органосилоксановой матрице свободнорадикальных состояний типа  $\equiv \dot{\text{Si}}$  примерно равно числу состояний типа  $\equiv \text{Si}-\text{O}^\bullet$ , общий процесс аннигиляции при взаимодействии свободнорадикальных состояний аморфной органосилоксановой матрицы и поверхностных состояний типа точечных дефектов монокристалла кремния можно описать уравнением [108]:



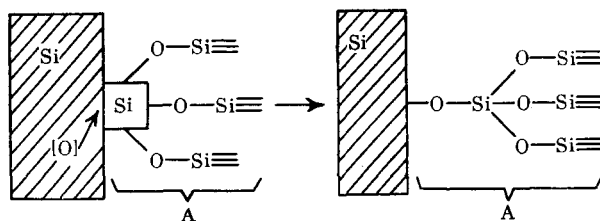
Однако так как Si—Si-связь, образующаяся в результате процессов (3) и (4) в рассматриваемых системах (в особенности в условиях насыщения кислородом поверхностных слоев кремниевого монокристалла) энергетически невыгодна, то происходит либо ее разрыв, либо доокисление до силоксановой связи.

Рассмотренные механизмы совместно с процессами отеснения сорбированных на поверхности естественного окисла примесей [54, 169] и их абсорбции аморфной фазой диэлектрика позволяют объяснить снижение концентрации поверхностных состояний монокристаллического кремния при его защите пленкой ПОССО [108—111].

В работах [110, 111] на основании данных работы [108] предложена следующая схема взаимодействия монокристалла кремния с ПОССО:



Учитывая данные работы [239] об атомарном состоянии кислорода в поверхностном слое монокристалла кремния, эту схему можно уточнить:



с повышением функциональности локального кластера А с 3,0 до 3,25.

Подтверждением механизмов наблюдаемого явления понижения концентрации межфазных состояний могут служить результаты исследования фототермостимулированной экзоелектронной эмиссии в широком диапазоне температур, выполненного в работе [120]. Из экспериментальных данных, полученных на системах: пленка ПОССО как на собственном кремнии, так и на кремнии *n*- и *p*-типа, следует важный вывод о наличии двух этапов взаимодействия. Первый этап начинается при

температуре плавления олигомера и заканчивается его полным превращением в полимер. Этот этап характеризуется закреплением структуры поверхности и формированием межфазной границы и, по существу, представляет собой псевдоэпитаксиальный процесс формирования межфазного слоя на совершенной поверхности монокристалла, который протекает при дальнейшем повышении совершенства поверхности, что на кривых высвечивания проявляется в относительной независимости интенсивности экзоэлектронной эмиссии от температуры. При этом взаимодействие между пленкой и подложкой приводит к понижению регулярности строения ПОССО по сравнению с исходным материалом вследствие взаимодействия со слоем естественного окисла, растворения примесей, сорбированных естественным окислом и поверхностью монокристалла в расплаве ООССО с последующей их абсорбцией в объеме неплавкого полимера [169, 170] по приведенным выше схемам.

Температура начала второго этапа взаимодействия сформированного полимера с подложкой сильно зависит от дефектности поверхности и характера примесей в объеме кремния. Для собственного кремния эта температура лежит в области 377—393°С и уменьшается с увеличением концентрации поверхностных точечных дефектов. Структура спектра фототермостимулированной экзоэлектронной эмиссии в этом случае довольно проста и характеризуется одной широкой полосой высвечивания. Для кремния *n*-типа наблюдаются два эмиссионных максимума в области 347—377°С с разделением  $\Delta T = 18^\circ$ , а для *p*-типа — два максимума в области 393—423°С с разделением  $\Delta T = 7^\circ$ . Этот результат объясняется разным влиянием донорных и акцепторных примесей на зарядовое состояние поверхностных точечных дефектов и всей поверхности в целом и обусловлен различной эффективностью аннигиляции ионных и свободнорадикальных состояний типа  $\equiv \text{Si}^\bullet$  и  $\equiv \text{Si}-\text{O}^\bullet$ ,  $\equiv \text{Si}$  и  $\equiv \text{Si}-\text{O}^\bullet$ .

Изложенный механизм взаимодействия олиго- и полиорганосилсесквиоксанов с монокристаллическим кремнием [100, 111, 140, 169, 170] полезен при разработке технологии полимеризационно-наполненных композитов с модифицируемыми в широких пределах диэлектрическими характеристиками на основе ПОССО и окислов переходных металлов, таких как двуокись титана или двуокись олова. В этом случае частицы наполнителя могут рассматриваться как монокристаллы. Активация поверхности наполнителя позволяет увеличить концентрацию активных функциональных групп и получить полимеризационно-наполненный композит ПОССО с 70 масс.% двуокиси олова в качестве наполнителя, связанного с полимерной матрицей посредством  $\text{Si}-\text{O}-\text{Sn}$ -связей.

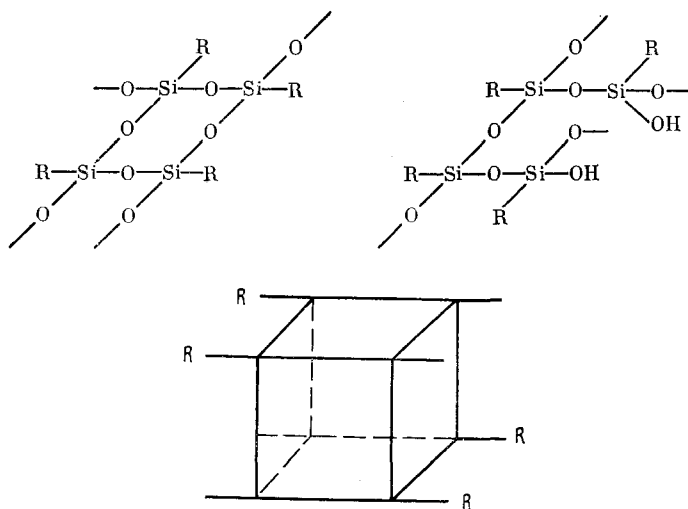
## VI. СТРОЕНИЕ ЦИКЛО-, ОЛИГО- И ПОЛИОРГАНOSИЛСЕСКВИОКСАНОВ

Обнаружение связи между молекулярной структурой и макроскопическими характеристиками полимерных диэлектриков [89, 149, 152] стимулирует исследования молекулярной структуры ПОССО и модифицированных материалов на их основе. Однако их электрическая прочность [244] и другие электрофизические параметры сильно зависят также от характера неупорядоченности конденсированной фазы, анализируемого либо по функции радиального распределения для одноатомных материалов (ее применение к двухатомному [245] может приводить к неточностям), либо по функции пар атомов [246]. Степень и характер возможного упорядочения в неупорядоченных тетраэдрических структурах, представляющих определенный интерес для сравнения с силоксановыми матрицами, рассмотрены в работах [18, 247].

Полиорганосилоксаны являются четырехатомными системами, и поэтому точные количественные методы рентгеноструктурного анализа аморфных твердых тел неприменимы для их исследования. Однако выполнен ряд работ с целью получения рентгенографических данных и определения самых общих характеристик, таких как средние межцепные расстояния [82, 116, 124, 248—250].

# 1. Исследование молекулярной структуры олиго- и полиорганосилсесквиоксанов. Модель статистического сополимера

Для заключения о надмолекулярной организации конденсированной неупорядоченной фазы при наличии ограниченных структурных данных необходимы данные по их молекулярной структуре. В работе [89] с использованием ИК- и ЯМР-спектроскопии на серии образцов различной функциональности, получавшихся в различных, строго контролировавшихся условиях, исследовалась молекулярная структура олиго- и полиорганосилсесквиоксанов. Продукты реакции представляют собой сложную смесь олигомеров, ММР которой определяется условиями проведения процесса. Кроме того, исследовались продукты термической поликонденсации полученных олигомеров, высокотемпературного отжига полимеров на воздухе при 700°С и для сравнения изучалась аморфная двуокись кремния. Результаты исследования образцов методом ИК-спектроскопии (см. рис. 9) [89, 109—111, 120] свидетельствуют о том, что в структуру молекул олиго- и полиорганосилоксанов могут входить как плоские, так и большие пространственные циклы, преимущественно типа  $T_8$ .



Молекулы олигомеров могут включать все три типа циклов. Определенный интерес представляет полоса поглощения в области 930—915  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которой уменьшается с понижением содержания гидроксильных групп и которая, согласно [89], может быть отнесена к деформационным колебаниям  $\text{OH}$ -группы при плоском цикле, что согласуется с данными работы [251].

Спектры ЯМР низкого разрешения [89], также указывают на отсутствие в исследованных образцах как внутри-, так и межмолекулярной водородной связи. На преимущественно дисперсионный характер межмолекулярного взаимодействия указывают, помимо низких механических характеристик, и данные рентгеновской дифрактометрии. Все исследованные образцы олиго- и полиорганосилоксанов рентгеноаморфны, независимо от способа их получения и условий термообработки [89, 110, 111, 120]. Максимум первого аморфного гало находится у олигометилсесквиоксанов на 8,4 Å, независимо от их функциональности  $F = 3,0 \div 3,25$ ; у олигофенилсесквиоксанов — на 12,8 Å, что хорошо согласуется с величиной  $\sim 13$  Å, приводимой в работах [104, 250 и др.].

На основании перечисленных данных можно сделать некоторые выводы о молекулярной структуре олиго- и полиорганосилсесквиоксанов [89, 109—111, 120, 140]. Эта структура может быть описана статистически усредненной моделью, включающей структуры типа  $T_8$ , неполностью замкнутые циклы  $T_8$ , замкнутые и разомкнутые циклы типа  $T_6$  и  $T_4$ , а

также статистически распределенные ОН-группы. При этом необходимо учитывать возможность участия фрагментов меньших циклов в формировании структуры больших. Такой модели соответствует организация макромолекулы в большую спираль [140], на которой имеются разрывы циклов, обеспечивающие релаксацию структурных напряжений, и сегментация примерно через один виток спирали, что соответствует измеренным величинам сегмента Куна [116]. Если продолжить аналогию ООССО и ПОССО с силикатами с большими катионами, можно предположить, что полифенилсилсесквиоксаны, полученные в условиях работы [99] или [78], должны иметь сходство с ксонотлитовыми лентоподобными структурами, имеющими неудовлетворительные диэлектрические свойства, в то время как у ООССО, полученных в условиях работ [88, 89], должно наблюдаться более близкое сходство с хризотиласбестом или даже скорее с К, Се-силикатом с трехмерным анионным каркасом  $K_2CeSi_6O_{15}$  [252, 253], структура которого представляет собой новый пример анионного чисто кремнекислородного каркаса из ксонотлитовых лент, которые простираются вдоль оси  $y$  и претерпевают существенную деформацию за счет гофрирования колец и их взаимного поворота в плоскости  $xy$ . Непосредственная конденсация лент на уровнях  $z=0$  и  $z=1/2$  приводит к ажурной вязи из центросимметричных восьмерных (ксонотлитовых) и перпендикулярных им шестерных (ловозеритовых) колец. При сочленении колец возникают спирали из тетраэдров вокруг параллельных осей  $z$  осях  $2_1$ . Формула каркасного аниона не стандартная  $[SiO_2]_{\infty\infty}$ , а  $[Si_2O_5]_{\infty\infty}$  за счет одного свободного атома О в каждом тетраэдре. В формуле этого силиката с восьмерными кольцами фигурирует только шесть атомов Si, поскольку начальная пара атомов второго кольца остается конечной парой первого кольца.

На основании результатов работ [78, 79, 88, 89, 104, 110—113, 120, 128, 140] нами предложена модель статистического сополимера для ООССО и ПОССО, как для циклопространственных клеткоподобных органосилсесквиоксанов, так и для имеющих лестничную структуру. При исследовании лестничных ПОССО обнаружено [78], что при образовании лестничных макромолекул с двухтяжевой циклолинейной структурой одной из необходимых стадий является перегруппировка циклопространственных («клеткоподобных») фрагментов. Указывается, что полифенилсилсесквиоксаны имеют высокую степень упорядоченности только на отдельных полициклических участках, статистически расположенных вдоль цепи. Более того, в работе [104] содержится прямое указание на полидисперсность элементарных единиц цепи макромолекулы по размерам. Показателен и упоминавшийся факт, что при гидролитической сокоденсации фенилтрихлорсилана и винилтрихлорсилана в смеси отсутствуют продукты раздельного гидролиза [79].

## 2. Исследование фазового строения цикло-, олиго- и полиорганосилоксанов. Взаимосвязь структурных форм

Как указывалось выше, некристаллизуемость ПОССО, отмеченная в работах [56, 88, 89, 109—112, 120, 140, 165], ограничивает применимость дифракционных методов и для исследования их структуры [89]. Некристаллизуемость ПОССО в известной мере определяется каркасным строением их молекул, поскольку возможность пространственной перестройки молекулярных фрагментов, требующей разрыва как минимум двух из трех силоксановых связей, практически исключена. Кристаллизация синтетического материала, получаемого термическим окислением ПОССО, наследующего его молекулярную структуру и по составу  $\{SiO_2\}_n$  идентичного двуокиси кремния, требует разрыва  $3n$  связей Si—O [111].

В работе [112] предложен генетический подход к морфологическим изменениям силоксанов, начиная с простейших циклов: тетрафенилтетрагидроксициклотетрасилоксана ( $T_4$ ), его димера — гексафенилтетрагидроксибициклотетрасилоксана ( $T_4$ )<sub>2</sub>, октафенилциклооктасилсесквиок-

сана [159] ( $T_8$ ), через соответствующие олигомеры и предполимеры до неплавких и нерастворимых полифенилсилесквиоксанов. Соединения  $T_4$  и  $T_8$  являются кристаллическими веществами, и для них были получены рентгеноструктурные данные по стандартной дифрактометрической методике с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения, проверенные фотометодом по специально разработанной методике [254].

Согласно работе [89] в процессе гидролитической конденсации ОХС не происходит ни окислительно-восстановительных процессов, ни диспропорционирования. В продуктах гидролитической конденсации ОХС каждый атом кремния будет связан с тремя атомами кислорода и с одним органическим радикалом. Кроме того, в той же работе [89] показано, что большие молекулы имеют циклопространственную структуру и состоят преимущественно из чередующихся больших ( $T_8$ ) и малых ( $T_4$ ) циклов. Из этого следует, что для описания строения олиго- и полиорганосилесквиоксанов задача может быть сведена к количественному анализу содержания указанных фрагментов структуры.

В работе [112] предложена методика размытия поликристаллических рефлексов циклов  $T_4$  и  $T_8$  по Селякову — Шерреру и графического сравнения полученных таким образом кривых с экспериментальными для олигомеров и полимеров различной степени конденсации. Эта процедура выполняется с учетом влияния обрыва по учитываемым углам рассеяния на картины аморфных гало [255]. Закономерные изменения структурных форм между двумя вероятными элементами структуры хорошо прослеживаются по изменению положения первых аморфных гало олигомерных и полимерных материалов; на основании этих данных в работе [112] построена номограмма для проведения количественного анализа содержания структурных фрагментов  $T_4$  и  $T_8$  в макромолекулах. Этот подход может быть использован и для исследования других полимеров [256].

Наличие в аморфных полиорганосилоксанах циклических структур позволяет привлечь к обсуждению результаты кристаллических циклических кремнийорганических соединений [159, 257—262]. Рентгеноструктурные исследования больших циклов органосилесквиоксанов выполнены в работах [159—200, 263—265]. Для установления зависимости между неэквивалентностью атомов кремния и искажением кремнекислородного каркаса в этил- и винилоктациклооктасилесквиоксанах и уточнения структуры  $T_8$  проведено их исследование с помощью ЯМР высокого разрешения в твердом теле [266]. Исследование ИК-спектров [267], масс-спектров [268] и летучести [269] позволили уточнить их молекулярное строение и обеспечить возможность разработки технологии их применения. Интересна в этом смысле и работа [143] по измерению давления насыщенных паров ряда ООССО.

## **VII. АДГЕЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЕВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИОРГАНОСИЛЕСКВИОКСАНОВ**

Физико-механические свойства ПОССО рассмотрены в работах [194, 198, 211, 212, 270]. Одним из важнейших свойств покрытия должна быть его высокая адгезия к подложке. Известно, что адгезия зависит от множества факторов и определяется свойствами как адгезива, так и субстрата. В работе [212] исследована зависимость адгезионной прочности слоя ПОССО на различных подложках от химического строения и технологии получения пленки, адгезионные свойства покрытий на основе полиметил-, поливинил-, полиметилвинил-, полиметилфенил- и полидихлорфенилметилсилесквиоксана, полученных из ацетон-толуольных растворов (1 : 1) соответствующих олигомеров различной концентрации 10—25 масс.%, что позволяло получать пленки различной толщины (от 1,0 до 6,0 мкм). Наиболее удобной для испытаний адгезионной прочностью оказалась полированная стальная подложка. Одновременно измерялись диэлектрические характеристики материала. При концентрации раствора олигомера ниже 10 масс.% адгезия между пластинами практи-

чески отсутствовала, что объясняется, по-видимому, невозможностью образования монокристаллической пленки между ними.

Адгезионная прочность различных ПОССО по отношению к стальной подложке при прочих равных условиях возрастает с увеличением концентрации олигомера, достигая предельного значения при концентрации ООССО, равной 20 масс.%, и в дальнейшем практически не меняется. Величина адгезии сильно зависит от природы органических заместителей при атомах кремния а также от режима термообработки образцов.

На адгезионную прочность ПОССО определенное влияние оказывают их функциональность. Увеличение общей жесткости пленки полимера при возрастании функциональности с 2,9 до 3,0 приводит к ухудшению адгезионной прочности. Этот эффект может быть связан с увеличением вклада релаксационных явлений по мере увеличения эластичности, а также с изменением числа эффективных контактов на границе адгезив — субстрат.

Существует корреляция между адгезионной прочностью и углом смачивания растворами соответствующих ООССО различных подложек. Установлено [212], что олигофенилсилескквиоксаны характеризуются повышенными углами смачивания различных подложек и что повышение концентрации растворов приводит к увеличению угла смачивания. Эти закономерности являются общими для ряда поверхностей: сталь, хромированная сталь, монокристаллический кремний, стекло, позолоченный ситалл. Кроме того, известно, что смачиваемость поверхности (уменьшение угла смачивания) улучшается с повышением качества подготовки поверхности — полированная поверхность лучше смачивается, чем неполированная.

При рассмотрении адгезионных свойств в системе подложка — ПОССО следует учитывать ряд факторов. Поверхности большинства подложек покрыты более или менее тонким слоем окисла, и в этих случаях свойства поверхностных гидроксильных групп в решающей мере определяются природой и строением этих окислов [241]. Наличие у ООССО реакционноспособных гидроксильных групп повышает адгезию диэлектрического покрытия к подложкам. В том случае, если гидроксильные группы на поверхности подложки оказываются реакционноспособными относительно силанольных связей олигомера, происходит конденсация и прививка молекул к поверхности. Если же поверхностный слой сформирован адсорбционной водой, то возможно взаимодействие с циклами, приводящее к разрушению поверхностного слоя окисла, и затем прямое взаимодействие органосилоксана с подложкой, подобно тому, как это имеет место в системе алюминий — аморфная  $\text{SiO}_2$  [271].

Значительным резервом при формировании адгезионных свойств таких систем может стать модифицирование ПОССО как на молекулярном уровне (например, введением гетероатома алюминия непосредственно в силоксановую цепь [128]), так и на фазовом. Однако при этом необходимо учитывать, что фазовое модифицирование обычно приводит к заметным ухудшениям суммы диэлектрических характеристик материалов.

#### **VIII. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИОРГАНОСИЛЕСКВИОКСАНОВ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ**

Все предыдущее рассмотрение как синтеза и технологии получения олиго- и полиорганосилескквиоксанов и модифицированных материалов на основе полиорганосилоксанов, так и их строения и физико-механических характеристик проводилось исходя из единой предпосылки о том, что в результате должны быть созданы материалы с заданными электрофизическими, а именно диэлектрическими, свойствами: при этом должна быть обеспечена их совместимость как с традиционными полупроводниками [108—111], так и с полупроводниками частного применения, в особенности с органическими полупроводниками [1], и достаточ-

ные преимущества в технологии электронного приборостроения. Основным на двух важнейших методах изучения электрофизических свойств диэлектриков — диэлектрической спектроскопии и поляризуемости полиорганосилсесквиоксанов и родственных материалов, предварив рассмотрение некоторыми новыми представлениями о механизме переноса носителей тока в неупорядоченных диэлектриках [272].

### **1. Туннельная электропроводность неупорядоченных диэлектриков**

В аморфных материалах неупорядоченность структуры вызывает локализацию электронных состояний и определяет характер проводимости неупорядоченных полимерных диэлектриков [272]. Перенос электронов по локализованным состояниям, описываемый методами теории протекания [273], может быть объяснен упрощенной моделью. Квантовый характер прыжковой проводимости допускает предположение о туннелировании электронов между локализованными состояниями. В работе [272] сделана попытка разработки туннельной модели электропроводности неупорядоченных систем и выполнена ее экспериментальная проверка на аморфных полимерных диэлектриках.

Аналогичный характер расчетной и экспериментальных зависимостей проводимости от концентрации центров локализации подтверждает модель переноса электронов по локализованным центрам в полимерных неупорядоченных диэлектриках [274].

Предложенная в работах [272, 274] туннельная модель приводит к выражению для электропроводности, совпадающему с результатами теории протекания [273]. Указанная модель позволяет объяснить отклонения экспериментальных результатов от расчета по теории протекания. Она может быть применена для описания электропроводности неупорядоченных полимерных диэлектриков.

### **2. Диэлектрическая спектроскопия полиорганосилсесквиоксанов и модифицированных материалов на основе полиорганосилоксанов**

Оценка качества и установление возможности и областей применимости диэлектрического материала должны проводиться не столько по каждому из параметров, перечисленных в начале настоящей работы, сколько, во-первых, по сумме диэлектрических свойств (естественно при условии, что ни один из определяющих полезность материала параметров не выходит за нижний предел), во-вторых, по возможностям изменения в требуемых пределах одного или нескольких параметров в соответствии с функциональным назначением материала без существенного ухудшения суммы диэлектрических свойств и, в-третьих, по устойчивости как функционально значимых параметров, так и суммы диэлектрических свойств к внешним воздействиям [110, 111], чаще всего к влиянию температуры или влажности или их комбинированного воздействия. К другим практически важным, но реже встречающимся внешним воздействиям можно отнести влияние облучения, газовых атмосфер [56], кислот, солей и оснований [128] и т. д.

Диэлектрические параметры ПМССО мало отличаются от характеристик аморфной  $\text{SiO}_2$ . Однако, как было показано в работе [88], при проведении процесса гидролитической конденсации МТХС при прочих оптимальных условиях, величины  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon$  на различных частотах зависят от температуры синтеза. Знание этих закономерностей позволяет получать материалы с заданными характеристиками, причем модифицирование осуществляется за счет различий в ходе поликонденсации олигомеров при разных температурах [275]. Этим способом удается изменить диэлектрические свойства лишь в определенных пределах.

Существенно больших изменений параметров вещества удается достичь химическим легированием (либо введением гетероатома) непосредственно в силоксановую цепь [128, 211], либо использованием молекулярного фрагмента, химическая природа которого отлична от органосилоксановой матрицы [194] или структурным модифицированием

полиорганосилоксанов. Последним способом удается достичь лучших результатов, чем при химическом легировании, но в довольно узких пределах концентраций модификатора — все зависимости свойств материала (как электрофизические, так и физико-механические) проходят через резкий максимум с увеличением концентрации допанта в связи с появлением гетерофазы модификатора или продуктов его превращения. Введение гетероатома в силоксановую цепь, хотя и меньше изменяет диэлектрические характеристики, но не приводит к выпадению гетерофазы и обеспечивает высокую устойчивость к внешним воздействиям, так как модифицирование осуществляется на молекулярном уровне.

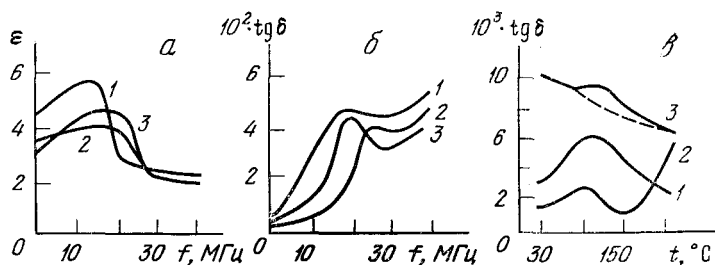


Рис. 10. Диэлектрическая спектроскопия полиорганосилоксанов: а — зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от частоты; б — зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  от частоты; для а и б: 1 — ММ-12; 2 — МВ-12; 3 — МФ-13,2; в — зависимость  $\text{tg } \delta$  ММ-12 от температуры на частотах (Гц): 1 —  $5 \cdot 10^4$ ; 2 —  $2 \cdot 10^6$ ; 3 —  $4 \cdot 10^6$  [128]

В работе [128] диэлектрические параметры ( $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$ ) пленок на основе полиорганосилоксанов исследовались в широком диапазоне частот и температур (рис. 10). Расчет времени релаксации по частоте максимума диэлектрических потерь (рис. 10, б) дает величину  $(6 \div 8) \cdot 10^{-9}$  с, что характерно для диполей или дипольных комплексов с большой молекулярной массой. Зависимость  $\text{tg } \delta$  от температуры (рис. 10, в) имеет характерный максимум диэлектрических потерь при температуре, которая тем больше, чем выше частота, а величина  $\epsilon$  сначала несколько возрастает с температурой, что объясняется увеличением подвижности фрагментов полимерных молекул, приводящей к облегчению ориентации диполей. При дальнейшем повышении температуры усиление тепловых колебаний приводит к уменьшению степени упорядоченности, и значение  $\epsilon$ , пройдя через максимум, снижается. Пленки на основе полиорганосилоксанов имеют достаточно низкие значения  $\text{tg } \delta$  в широком интервале температур, вплоть до  $350\text{--}400^\circ\text{C}$ , что позволяет отнести их к высокотемпературным диэлектрикам. На низких частотах значения  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  снижаются при увеличении содержания Al в силоксановой цепи, что, по-видимому, связано с увеличением жесткости структуры полимера, а на высоких частотах, когда полиорганосилоксаны можно считать неполярными диэлектриками,  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  практически не зависят от содержания Al в полимере. Электрическая прочность таких пленок слабо возрастает с увеличением содержания Al в силоксановой матрице.

### 3. Поляризуемость модифицированных полиорганосилоксанов. Электретный эффект

Поляризуемость диэлектриков — одна из их основных характеристик, позволяющая выявлять закономерности кинетики накопления и рассасывания заряда. Все эффекты, реализуемые на активных диэлектриках — зарядовая связь, электретный эффект и другие — определяются, при удовлетворительных прочих диэлектрических свойствах, их поляризуемостью.

В работе [123] изложены результаты исследований процессов накопления и рассасывания зарядов в электретах при различных способах

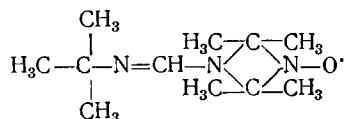
электризации (термо-, электро- и трибоэлектреты) и изучения влияния большого числа внешних стабилизирующих и дестабилизирующих факторов (акустические, термические электромагнитные и комбинированные воздействия). Установлено, что при акустическом воздействии на электреты, включая ПМССО изменяется спектр времен релаксации зарядов, и величины времени релаксации ( $\tau$ ) уменьшаются тем больше, чем длительнее воздействие. Отмечено, что электреты с более высоким уровнем заряжения ( $>100$  В) менее стабильны при акустическом воздействии большой длительности. Сравнение различных методов воздействия приводит к следующему соотношению времен релаксации:

$$\tau (\text{контроль}) \gg \tau (\text{акустич.}) \geq \tau (\text{эл.-магн.}) > \tau (\text{комбинир.})$$

В поляризованной диэлектрической среде фазовая скорость ( $V_\phi$ ) ультразвука увеличивается с ростом объемной плотности электрического заряда ( $Q_v$ ). Например, в полиметилметакрилате изменение  $Q_v$  на  $1 \cdot 10^2$  Кл/м<sup>3</sup> приводит к изменению  $V_\phi$  на 10% [193].

Закономерности электретного эффекта изучают, исследуя спектр электрических состояний локализованных носителей заряда поляризованных диэлектриков. Направленное модифицирование центров захвата введением донорно-акцепторных добавок [165, 211] в полимерную матрицу приводит к изменению спектра времен релаксации заряда электрета, а выделение дополнительных пиков токов ТСД позволяет связать модели центров захвата со структурой полимера на молекулярном уровне [276].

Так, в работе [165] изучены кинетические характеристики электретов на основе ПМССО и модифицированных материалов, полученных термической поликонденсацией ОМССО и олигомера с добавкой донорной примеси в виде долгоживущего свободного радикала R:



Концентрация этого радикала составляет 0—10 масс.%. Выполнялось дискретное измерение электретной разности потенциалов  $U_k(t)$ . Для сравнения характеристик электретов с различной величиной начальной разности потенциалов  $U_k(0)$  анализировалось изменение во времени безразмерной величины  $k = U_k(t)/U_k(0)$ . Исследование явлений поликонденсации ОМССО и структурных изменений в образцах при поликонденсации проводилось с применением гравиметрии, рентгенометрии и ЭПР-спектроскопии. В процессе увеличения напряжения поляризации  $U_n$  от 0,5 до 4,0 кВ наблюдалось изменение знака  $U_k(0)$  вследствие эффекта обратных разрядов. Исследование структурных изменений олигомера при введении R показало увеличение средних межатомных расстояний  $r$  и  $\Delta r$  и перераспределение вкладов рассеянной интенсивности за счет увеличения вклада рассеяния на атомах и уменьшения — на цепях. Величина эффекта пропорциональна концентрации радикалов R. В процессе поляризации влияние внедренных радикалов R проходит через минимум [165] в связи с тем, что они участвуют по крайней мере в двух конкурирующих реакциях — обрыва цепи и прививки радикала к обрамлению силоксановой цепи. Последняя реакция определяет процесс поляризации полимера и получения стабильного электретного состояния.

## IX. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Широкий круг применений высокофункциональных кремнийорганических полимеров [42, 46, 49—54, 56, 57, 75, 98, 107—111, 120, 128, 151, 152, 165, 190, 193, 208, 215, 217, 234, 277] может быть дополнен такими применениями, в которых их диэлектрические свойства играют хотя и важную, но не определяющую роль, а используется весь комплекс полезных свойств материалов на их основе [194, 278, 279]. Понятно, что такие полимеры обладают еще целым рядом полезных качеств, среди

которых можно назвать термо-, плазмо- и трекинговую стойкость, но столь же очевидно, что в рамках одной работы их совместный обзор невозможен.

Разработанные методы превращения растворимых и плавких олигомеров [49, 56, 57, 75, 88, 104, 108—111, 120, 128, 140, 165, 169, 170, 211, 212, 275] приводят к формированию полимера с нужными свойствами только при условии использования в качестве исходных материалов олигомеров со строго определенными свойствами и при строгом соблюдении определенных условий проведения процесса поликонденсации. Наличие в олигомере частиц даже фильтрующегося геля приводит к резкому ухудшению диэлектрических характеристик материалов на основе ПОССО. Высокофункциональные олигомеры являются метастабильными соединениями и, в зависимости от степени очистки и условий хранения, более или менее быстро теряют свои качества, образуя продукты с более широким ММР, вплоть до образования частиц геля.

Поэтому одним из наиболее важных этапов в технологической цепи получения материалов является первый этап — получение растворимых и плавких олигомеров [89, 92, 93] с определенным комплексом физико-химических характеристик (средняя величина молекулярной массы, ММР, количество гидроксильных групп, содержание лимитирующих примесей и др.). Получение таких олигомеров требует соответствующей организации технологического процесса. Химизм процессов отверждения и взаимодействия с подложками также определяется технологическими условиями. Таким образом, получение материалов на основе метастабильных веществ определяется на технологическом уровне.

Существование зависимости диэлектрических свойств материалов от молекулярного и фазового строения полимера, с одной стороны, и четко выраженной зависимости его строения от условий синтеза, — с другой [70, 88], показывает, что качество полимерных материалов во многом определяется методами, технологическими приемами и условиями получения олигомеров и обеспеченностью контроля промежуточных продуктов, так как именно на этом уровне определяются параметры будущего материала и качество изделий из него.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников А. А. Вестник АН СССР. Сер. хим., 1983, № 1, с. 71.
2. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах/Под ред. К. Хогарта. М.: Мир, 1968.
3. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. М.: Высшая школа, 1975.
4. Гутман Ф., и Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970.
5. Кремниевые планарные транзисторы/Под ред. Я. А. Федотова. М.: Советское радио, 1973.
6. Юдин В. В. В кн.: Материалы Всесоюз. конф. «Физические основы ионно-лучевого легирования». Горький: Изд. ГГУ, 1972, ч. 1, с. 15.
7. Спектор В. Н. Там же, с. 156.
8. Спектор В. Н. Там же, ч. 2, с. 165.
9. Wagner L. E., Spicer W. E. Phys. Rev., 1974, v. 9B, p. 1512.
10. Жданюк В. И., Лебедев В. П. В кн.: Тезисы докл. Всесоюз. конф. «Физика окисных пленок». Петрозаводск: Изд. Петрозаводского ун-та, 1982, с. 106.
11. Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Г. А. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972, с. 336.
12. Корзо В. Ф., Курочкин В. А., Демин В. П. Пленки из элементоорганических соединений в радиоэлектронике. М.: Энергия, 1973.
13. Спектор В. Н. В кн.: Тезисы докл. Всесоюз. конф. «Физические основы ионно-лучевого легирования». Горький: Изд. ГГУ, 1971, с. 46.
14. Choi N. I., Eldridge J. M. J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, p. 1287.
15. Севастьянов С. С., Акулинин С. А., Ерашов А. Н. В кн.: Тезисы докл. Всесоюз. конф. «Физика диэлектриков и новые области их применения». Караганда: Изд. Карагандинского политехнич. ин-та, 1978, с. 61.
16. Крылов В. В., Мосин А. М., Шаулов Ю. Х. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 233.
17. Жагата Л. А., Белякова О. И. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 673.
18. Порай-Кошиц Е. А. В кн.: Тезисы докл. Всесоюз. конф. «Физика окисных пленок». Петрозаводск: Изд. ПГУ, 1982, с. 114.
19. Киселев В. Ф. Там же, с. 68.
20. Герасименко В. С., Посудиевский А. Ю. Там же, с. 92.

21. Литовченко В. Г., Романова Г. Ф., Ефремов А. А., Диденко П. И. Там же, с. 70.
22. Литвиненко С. А., Соколов В. И. Там же, с. 97.
23. Ануфриев Е. В., Гуртов В. А. Там же, с. 96.
24. Кублик В. Я., Литовченко В. Г., Литвинов Р. О., Горбанюк Т. И. Там же, с. 107.
25. Нахимсон Р. С., Севастьянов С. Б. Там же, с. 99.
26. Кацадзе Т. Н., Лысовол Б. Г., Рыбкина В. Л., Урицкий В. Я., Черняк Е. Е. Там же, с. 94.
27. Гороховатский Ю. А., Жданюк В. И., Пономарев А. П. Там же, с. 91.
28. Емельянов А. М., Благодаров А. Н., Соколов В. И. Там же, с. 90.
29. Петров А. В., Кашкаров П. К., Козлов С. Н. Там же, с. 101.
30. Силаев Е. А., Голованова Г. Ф., Петров А. С. Там же, с. 102.
31. Соколов В. И., Федорович Н. А. Физика тв. тела, 1982, т. 24, с. 1440.
32. Johannessen J. C., Spicer W. E., Strausser Y. E. Appl. Phys. Letters, 1975, v. 27, p. 452.
33. Коваль И. Ф., Крынько Ю. Н., Мельник П. В. Физика тв. тела, 1977, т. 19, с. 1681.
34. Hollinger G., Jugnet Y., Petrosa P., Mihn Duc. T. Chem. Phys., Letters, 1975, v. 36, p. 441.
35. Razouk R. R., Deal B. E. J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, p. 1573.
36. Андрианов К. А., Львов С. В., Спектор В. Н., Камарицкий Б. А. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, с. 2371.
37. Ивамацу Сэйити. Яп. пат. 54—32313 (1970).
38. Wilmsen C. W., Kee R. W., Wager I. F., Stannard I., Messick L. Thin Solid Films, 1979, v. 64, p. 49.
39. Носов Ю. Р. Физические основы работы полупроводникового диода в импульсном режиме. М.: Наука, 1968.
40. Niegisch W. D. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, p. 4110.
41. Справочное руководство по эпоксидным смолам./Под ред. Н. В. Александрова. М.: Энергия, 1973.
42. Кремнийорганические продукты, выпускаемые в СССР. Каталог-справочник. М.: Химия, 1970, с. 25, 26. Лак КО-830.
43. ЛАК КО-938 В. Там же, с. 27.
44. Эмаль КО-97. Там же, с. 31.
45. Пресс-материалы СВК-1КФ и СВК 1МФ. Там же, с. 42.
46. Кремнийорганические продукты, выпускаемые в СССР. Под ред. А. Н. Горбунова. М.: Химия, 1975, с. 27. Лак КО-812.
47. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
48. Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955, с. 436.
49. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968.
50. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.
51. Михайлов В. М., Пенский В. Н., Уфимцев Н. Г. Производство мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. М.: Химия, 1972.
52. Молотова В. А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978.
53. Левин В. Ю., Попков В. С., Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Белагцева Е. М., Квачов Ю. П., Макарова Н. Н. В кн.: Тезисы докл. IV Международного симпозиума по химии кремнийорганических соединений. Т. 2. М., 1975, ч. 2, с. 23.
54. Батюкова Н. А., Пожидаев В. П. В кн.: Труды МИЭМ. М.: Изд. МИЭМ, 1974, вып. 41, с. 96.
55. Шебанова Г. М., Смирнов В. А., Андрианов К. А. и др. Авт. свид. СССР 726140 (1978); Бюл. изобр., 1980, № 13, с. 138.
56. Камарицкий Б. А., Тоньшин А. М., Спектор В. Н. В кн.: Тезисы докл. Всесоюз. конф. «Новые физические принципы в аналитическом приборостроении» (Киев, 1980). М., 1980, с. 27.
57. Roberts E. D. J. Electrochem Soc., 1973, v. 120, p. 1716.
58. Андрианов К. А. Кремнийорганические полимерные соединения. М.: Госэнергоиздат, 1946.
59. Андрианов К. А. Успехи химии, 1955, т. 24, с. 430.
60. Кругликов А. М., Андрианов К. А., Камарицкий Б. А. В кн.: Синтетические методы на основе кремнийорганических соединений. Пермь: Изд. ПГУ, 1977, с. 88.
61. Левенишпиль О. Инженерное оформление химических процессов. Пер. с англ. М.: Химия, 1969.
62. Рейхсфельд В. А., Еркова Л. Н. Оборудование производств основного органического синтеза и синтетических каучуков. Л.: Химия, 1979.
63. Андрианов К. А., Измайлов Б. А. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 329.
64. Rossmly G., Borner D., Koerner G. Англ. пат. 1551861 (1979); С. А., 1979, № 6, p. 28.
65. Андрианов К. А., Михайлов В. М., Камарицкий Б. А. и др. Авт. свид. СССР 216268 (1965); Бюл. изобр., 1968, № 14, с. 23.
66. Расгоргуев Ю. И., Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З., Жукова Л. А. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 2602.
67. Андрианов К. А., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г. Высокомолек. соед., 1975, т. 17 А, с. 360.

68. Андрианов К. А., Тихонов В. С., Махнева Г. П., Чернов Г. С. Изв. АН СССР. Сер. химии, 1973, № 4, с. 956.
69. Воронков М. Г., Басихин Ю. В., Канев А. Н. и др. Докл. АН СССР, 1981, т. 251, № 3, с. 642.
70. Андрианов К. А., Недоросол В. Д., Камарицкий Б. А. и др. Авт. свид. СССР 663700 (1977); Бюл. изобр., 1979, № 19, с. 82.
71. Камарицкий Б. А. В кн.: Тезисы докл. I Всесоюзн. конф. по композиционным материалам и их применению в народном хозяйстве, т. 1. Ташкент, 1980, с. 127.
72. Rivost P., Bourbon M., Vialle M. Франц. пат. (1965); Brevent d'Invention 29.06.65—30.04.67.
73. Андрианов К. А., Камарицкий Б. А., Варнакова Л. П. и др. Авт. свид. СССР 306147 (1967); Бюл. изобр., 1971, № 19, с. 63.
74. Андрианов К. А., Дьяченко Б. И., Камарицкий Б. А. и др. В кн.: Тезисы докл. научн. конф. «Ученые МИТХТ — народному хозяйству». М.: Изд. МИТХТ, 1977, с. 46.
75. Андрианов К. А., Львов С. В., Камарицкий Б. А. и др. В кн.: Тезисы докл. Всесоюзн. конф. по кремнийорганическим соединениям (Тбилиси, 1968). М.: Изд. ГНИИХТЭОС, 1968, с. 27.
76. Андрианов К. А., Чернявский А. И., Макарова Н. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1835.
77. Васильева Т. В., Петровнина Н. М., Уфимцев Н. Г., Кириллов Б. С. Пластмассы, 1981, № 5, с. 13.
78. Андрианов К. А., Твердохлебова И. И., Мамаева И. И. и др. Высокомолек. соед., 1977, т. 19Б, с. 406.
79. Шостаковский М. Ф., Федосеевский В. В., Антипин Л. М., Безбородова Л. А., Тихонов В. С. Там же, 1981, т. 23Б, с. 260.
80. Колобков В. С., Уткин О. В. Пластмассы, 1981, № 6, с. 9.
81. Shaffer L. H., Flamegen E. M. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 1595.
82. Милешкевич В. П., Николаев Г. А., Евдокимов В. Ф. и др. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 634.
83. Камарицкий Б. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1966.
84. Андрианов К. А., Петровнина Н. М., Васильева Т. В. и др. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 2692.
85. Андрианов К. А., Измайлов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1377.
86. Павленко Т. Г., Андрианов К. А., Камарицкий Б. А. и др. Изв. вузов. 1963, с. 465.
87. Андрианов К. А., Васильева Т. В., Дьяченко Б. И. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 76.
88. Камарицкий Б. А., Аверичкин П. А., Михайлов В. М., Спектор В. Н. В кн.: Труды XII Всесоюзн. совещ. по органическим полупроводникам (Пасанаури, 1982). М.: Изд. ИЭЛ АН СССР, т. 1, с. 193.
89. Андрианов К. А., Спектор В. Н., Камарицкий Б. А. и др. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 2295.
90. Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Рабкина А. Ю. и др. Высокомолек. соед., 1981, т. 23Б, с. 279.
91. Гончарова И. П., Гриневич К. П., Соболевский М. В. и др. Авт. свид. СССР 267907 (1969); Бюл. изобр., 1970, № 13, с. 73.
92. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1973.
93. Андрианов К. А., Васильева Т. В., Дьяченко Б. И. и др. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 768.
94. Андрианов К. А., Васильева Т. В., Дьяченко Б. И. и др. Там же, с. 2458.
95. Андрианов К. А., Васильева Т. В., Пряхина Т. А. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 402.
96. Михайлов В. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1967.
97. Hyde J. F. Пат. США 2504839 (1942); Off. Gaz. 23.03.48.
98. Андрианов К. А., Барер Н. М., Голубенко М. А. и др. Авт. свид. СССР 271022 (1966); Бюл. изобр., 1970, № 17, с. 79.
99. Janin C., Guyot J. J. Chem. Phys., 1972, v. 69, p. 814.
100. Андрианов К. А., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. и др. Высокомолек. соед., 1974, т. 16Б, с. 913.
101. Андрианов К. А., Твердохлебова И. И., Мамаева И. И. и др. Там же, 1976, т. 18Б, с. 430.
102. Андрианов К. А., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г. и др. Там же, 1975, т. 17А, с. 360.
103. Андрианов К. А., Твердохлебова И. И., Павлова С. А. и др. Там же, 1975, т. 17А, с. 2266.
104. Твердохлебова И. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1978.
105. Твердохлебова И. И., Ларина Т. А. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 367.
106. Андрианов К. А., Твердохлебова И. И., Павлова С. А. и др. В кн.: Тезисы докл. Междунар. симп. по химии кремнийорганических соединений. М., 1975, с. 114.
107. Андрианов К. А., Камарицкий Б. А., Недоросол В. Д. и др. Авт. свид. СССР 540892 (1974); Бюл. изобр., 1976, № 48, с. 76.

108. Андрианов К. А., Спектор В. Н., Камарицкий Б. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 903.
109. Спектор В. Н., Камарицкий Б. А., Андреева И. П. В кн.: Аннот. докл. VIII Конгресса ИМЕКО (Москва, 1979). М.: Изд. ЦНИИТЭИприборостроения, 1979, с. 94.
110. Спектор В. Н., Камарицкий Б. А., Андреева И. П. Препринт С-22 VIII Конгресса ИМЕКО (Москва, 1979). М.: Изд. ЦНИИТЭИприборостроения, 1979, с. 13.
111. Spector V. N., Kamaritsky B. A., Andreeva I. P. Acta IMESCO, 1979, v. 3, p. 13.
112. Спектор В. Н., Камарицкий Б. А., Тоньшин А. М. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 2128.
113. Поверенный В. В., Пригожин В. Ю., Соболевский М. В. и др. Пластмассы, 1976, № 5, с. 70.
114. Андрианов К. А., Васильева Т. В., Каташук И. М. и др. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 1270.
115. Calhoun H. P., Masson C. R., Jansen M. Chem. Commun., 1980, p. 576.
116. Цветков В. Н., Андрианов К. А., Витковская М. Г. и др. Высокомолек. соед., 1973, т. 15А, с. 872.
117. Евреинов В. В., Ткач Ю. Г., Энтелис С. Г. Там же, 1973, т. 15А, с. 936.
118. Андрианов К. А., Камарицкий Б. А., Дьяченко Б. И., Недоросол В. Д. Докл. АН СССР, 1975, т. 225, с. 1135.
119. Соколов Н. Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1959.
120. Камарицкий Б. А., Тоньшин А. М., Спектор В. Н. В кн.: Труды XII Всесоюзн. совещ. по органическим полупроводникам (Пасанаури, 1982). М.: Изд. ИЭЛ АН СССР, 1983, т. 1, с. 216.
121. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. М.: Мир, 1966, с. 78.
122. Конторович С. И., Ланкин Я. И., Алешинский В. В. и др. Коллоидн. ж., 1980, т. 42, с. 639.
123. Ланкин Я. И., Конторович С. И., Амелина Е. А., Щукин Е. Д. Там же, с. 649.
124. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Цванкин Д. Я. и др. Высокомолек. соед., 1974, т. 16Б, с. 208.
125. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Цванкин Д. Я. и др. Докл. АН СССР, 1969, т. 187, с. 1285.
126. Лебедев Е. П., Лукашенко С. С., Бабурина В. А. и др. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1540.
127. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Камарицкий Б. А. и др. Высокомолек. соед., 1975, т. 17Б, с. 315.
128. Камарицкий Б. А., Михайлов В. М., Липаев С. М., Белова Т. А. В кн.: Труды XII Всесоюзн. совещ. по органическим полупроводникам (Пасанаури, 1982). М.: Изд. ИЭЛ АН СССР, 1983, т. 1, с. 186.
129. Schwarz B. J. J. Electrochem. Soc., 1959, v. 106, p. 871.
130. Vasile M. J., Smolinsky G. Ibid., 1972, v. 119, p. 377.
131. Ткачук Б. В. Высокомолек. соед., 1982, т. 24Б, с. 232.
132. Жагата Л. А., Калныня Б. П., Фелтынь И. А., Фрайберга Л. А. Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер., 1975, т. 11, с. 1792.
133. Воронков М. Г., Макарская В. М. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 2549.
134. Макаров О. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1980.
135. Жинкин Д. Я., Чуйко А. А., Хабер Н. В. Авт. свид. СССР 436059 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 26, с. 68.
136. Степанова Н. А., Смирнов В. М., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 2567.
137. Юшкова В. Е., Сигалов И. Н., Алесковский В. Б. и др. Там же, № 4, с. 753.
138. Ковальков В. И., Малыгин А. А., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Там же, 1976, т. 49, с. 2355.
139. Geoga V. I., Kabaev M. M., Kisina R. P. et al. Lief Fis. zinkinys, 1975, v. 15, № 1, p. 133.
140. Ton'shin A. M., Kamaritsky B. A., Spector V. N. In: Abstracts VI Int. Symp. on Organosilicon Chemistry, Budapest, 1981, Abstr. № 26.
141. Андрианов К. А., Ногайдели А. И., Жинкин Д. Я. и др. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 603.
142. Косталев И. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1979, 16 с.
143. Корчиков В. П., Мартынова Т. Н., Титов В. А. Изв. СО АН СССР, 1982. Сер. хим. наук, № 4, вып. 2, с. 56.
144. Андрианов К. А., Кудишина В. А., Щепинов С. А. и др. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 2641.
145. Копылов В. М., Хубулава Э. И., Сычева Н. Г. В кн.: Тезисы кратких сообщ. Междунар. симп. по макромолекулярной химии (Ташкент, 1978). М.: Наука, 1978, т. 2, с. 176.
146. Батяев Е. А., Харитонов Н. П. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 1842.
147. Наметкин Н. С., Гладкова Н. К., Дургарян С. Г. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 86.
148. Лебедев Б. В., Дургарян С. Г., Наметкин Н. С. и др. Там же, 1981, т. 259, с. 629.
149. Katz D., Zewi J. G. J. Polymer. Sci., Polym. Symp., 1974, p. 139.
150. Тополкараев В. А., Берлин А. А., Ениколопан Н. С. и др. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 1515.

151. Эдельман Ф. Л. В кн.: Электронные процессы на поверхности полупроводника и на границе раздела полупроводник — диэлектрик. Новосибирск: Наука, 1974, с. 7.
152. Ильченко Н. С., Крыленко В. М. Полимерные диэлектрики. Киев: Техника, 1977.
153. Ржевский В. В., Дмитриев А. П., Захаров В. Н. и др. В кн.: Тезисы пленарн. докл. Всесоюзн. конф. «Физика диэлектриков и новые области их применения» (Караганда, 1978). Караганда: Изд. Карагандинского политехн. ин-та, 1978, с. 12.
154. Белов Н. В. Физические основы геометрической кристаллографии. Сер. Структура и формы материи. М.: Наука, 1967.
155. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М.: Изд. АН СССР, 1961, с. 68.
156. Meunadre M., Meunadre R. Thin Solid Films, 1979, v. 61, p. 83.
157. Чукин Г. Д., Малевич В. И. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 97.
158. Смолин Ю. И., Шепелев Ю. Ф., Бутикова И. К. Кристаллография, 1972, т. 17, с. 15.
159. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Макарова Н. Н., Андрианов К. А. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 1107.
160. Одынец Л. Л. В кн.: Анодные окисные пленки. Петрозаводск: Изд. ПГУ, 1978, с. 3.
161. Саратов И. Е., Ханходжаева Д. А., Рейхсфельд В. О. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 111.
162. Бессарабов А. М., Иванов М. Я., Фалин В. Я. и др. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 1808.
163. Бессарабов А. М., Иванов М. Я., Шемицев В. С. и др. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 769 (Деп. ВИНТИ № 3695—76).
164. Юрьевская И. М., Петухова С. И., Алесковский В. Б. и др. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 121.
165. Липаев С. М., Камарицкий Б. А., Крашенинников А. М., Михайлов В. М., Тоньшин А. М., Спектор В. Н. В кн.: Труды XII Всесоюзн. совещ. по органическим полупроводникам (Пасанаури, 1982). М.: Изд. ИЭЛ АН СССР, 1983, т. 1, с. 197.
166. Дубинская А. М., Пискулин С. Ф., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 2019.
167. Девятых Г. Г., Рудневский Н. К., Демарин В. Т. и др. Ж. аналит. химии, 1981, т. 34, с. 2335.
168. Сорока В. В., Суворова Л. М., Корнишев Ю. А. Физика тв. тела, 1977, т. 19, с. 3691.
169. Камарицкий Б. А., Спектор В. Н. В кн.: Тезисы докл. V Всесоюзн. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений (Тбилиси, 1980). М.: Изд. ГНИИХТЭОС, 1980, с. 292.
170. Спектор В. Н., Камарицкий Б. А. Там же, с. 254.
171. Meulen J. J., van der. J. Vac. Sci. Technol., 1974, v. 11, p. 985.
172. Айвазов В. Я., Бертуш Б. О. В кн.: Получение и свойства тонких пленок. Киев, 1974, вып. 2, с. 58.
173. Белякова О. И., Виртманис А. С. Изв. АН Латв.ССР. Сер. физ. и техн. наук, 1975, № 2, с. 41.
174. Бочканс П. Я., Виртманис А. С., Григал Д. Я. и др. Там же, № 5, с. 44.
175. Ивлев В. М., Нисков В. Я., Поваляев А. Д. Физ. и хим. обработка материалов, 1975, № 2, с. 84.
176. Sibley W. A., Martin J. J., Wintersgill M. C., Brown J. D. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 5449.
177. Брей В. В., Горлов Ю. И., Король Э. Н. и др. Теор. и эксперим. химия, 1982, т. 18, с. 122.
178. Трухин А. Н. Физика тв. тела, 1982, т. 24, с. 993.
179. Murray Ch. A., Greytak T. J. Phys. Rev., 1979, v. 20B, p. 3368.
180. Банищиков А. Г., Корсуков В. Е., Кособукин В. А. Физика тв. тела, 1977, т. 19, с. 3322.
181. Bermudez V. M., Ritz V. H. Phys. Rev., 1979, v. 20B, p. 3446.
182. Revesz A. G. Phys. Stat. Solidi, 1980, v. 57A, p. 657.
183. Koos V., Neumann H. G. Ibid. (a), 1975, v. 28, p. K33.
184. Ghate P. B., Hall L. H. J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, p. 823.
185. Sysoev B. I., Antijushin V. F., Synorov V. F. In: Abstracts. XX Int. Wiss. Kolloq. Technische Hochschule Ilmehau, 1975, № 4, S. 59.
186. Андрианов К. А., Курашева Н. А., Лаврухин Б. Д., Кутейникова Л. И. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 2450.
187. Андрианов К. А., Сипягина М. А., Дюдина Н. А. и др. В кн.: Химия и технология органических производств. М.: Изд. МИТХТ, 1977, т. 7, вып. 2, с. 67.
188. Андрианов К. А., Тихонов В. С., Клеменьтьев И. З. и др. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 288.
189. Харитонов Н. П., Спиридонов В. И., Островский В. В. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 1759.
190. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975.
191. Курлова Т. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
192. Макарская В. М., Воронков М. Г. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 2554.
193. Алехин Ю. С., Ведерников Л. А., Крашенинников А. И., Липаев С. М., Рыбников Ю. С. В кн.: Труды XII Всесоюзн. совещ. по органическим полупроводникам (Пасанаури, 1982). М.: Изд. ИЭЛ АН СССР, 1983, т. 1, с. 202.

194. Кругликов А. М., Горшков А. В., Сидоренко К. С., Камарицкий Б. А. В кн.: Синтетические методы на основе металлоорганических соединений. Пермь: Изд. ПГУ, 1977, с. 92.
195. Андрианов К. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 151, с. 1093.
196. Андрианов К. А., Гридунов И. Т., Хананашвили Л. М., Сергеев Л. В. Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология, 1969, т. 12, с. 819.
197. Андрианов К. А., Кругликов А. М., Сидоренко К. С. и др. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, с. 1407.
198. Левин В. Ю., Андрианов К. А., Слонимский Г. Л. и др. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 1951.
199. Спектор В. Н. В кн.: Труды XII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам (Пасанаури, 1982). М.: Изд. ИЭЛ АН СССР, 1983, т. 2, с. 25.
200. Подберезская Н. В., Магарилл С. А., Байдина И. А. Ж. структ. химии, 1982, т. 23, с. 120.
201. Чойновски Ю., Вилчик Л. В кн.: Тезисы кратк. сообщ. Междунар. симп. по макромолекулярной химии (Ташкент, 1978). М.: Наука, 1978, т. 2, с. 176.
202. Романова М. Д., Меткин И. А. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 212.
203. Андрианов К. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И., Журавлева И. В. Высокомолек. соед., 1973, т. 15А, с. 832.
204. Панкратова Л. Н., Железникова М. В. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1981, т. 22, с. 316.
205. Панкратова Л. Н., Железникова М. В., Горячев А. М. Ж. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1751.
206. Брык М. Т., Карданов В. К., Куриленко Д. И. Укр. хим. ж., 1978, т. 44, с. 543.
208. Брык М. Т., Чубарь Т. В., Карданов В. К. Итоги науки и техники. Сер. химия и технология высокомолек. соед., 1982, т. 17, с. 238.
209. Терликовский Е. В., Симуров В. В., Круглицкий Е. Н., Укр. хим. ж., 1981, т. 47, с. 1243.
210. Брык М. Т. В кн.: Тезисы кратк. сообщ. Междунар. симп. по макромолекулярной химии (Ташкент, 1978). М.: Наука, 1978, т. 2, с. 176.
211. Камарицкий Б. А., Липаев С. М., Лякин Ю. И. и др. В кн.: Тезисы докл. I Всесоюз. конф. по композиционным материалам и их применению в народном хозяйстве. Ташкент, 1980, т. 1, с. 128.
212. Лякин Ю. И., Камарицкий Б. А., Членова Л. Г. В кн.: Труды XII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам (Пасанаури, 1982). М.: Изд. ИЭЛ АН СССР, 1983, т. 1, с. 209.
213. Cook C. F., Helms C. R., Fox D. C. J. Vac. Sci. Technol., 1980, v. 17, p. 44.
214. Андрианов К. А., Недоросол В. Д., Жердев Ю. В. и др. Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1976, т. 6, с. 117.
215. Харитонов Н. П., Кротиков В. А., Худобин Ю. И. и др. Органосиликатные материалы, их свойства и технология применения. Л.: Наука, 1979.
216. Слесарь Л. Н., Рыдалевский Е. Е. В кн.: Исследования в области физики и химии каучуков и резин. Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1975, с. 255.
217. Слесарь Л. Н. В кн.: Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений. Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1977, с. 120.
218. Gordon T. H. Пат. США 2832794.
219. Sprung M. M., Guenter F. O. Пат. США 3017385.
220. Pat UK by British Thompson-Houston Co 638313.
221. Mursden J. Пат. США 2406621.
222. Pat UK by Corning Glass Works 603076.
223. Ambrus L., Bihátsi L., Hencsel P. et al. In: Konf. Oberflächenschutz Organische Überzüge. 102 Veranstalt Europ. Föderation Korrosion. (Budapest, 1979) Budapest, 1979, S. 85.
224. Somkovi I. Ibid., S. 183.
225. Hradil Z., Kamensky E., Laita Z., Nejedly E. Пат. ЧССР 179111 (1979).
226. Томасский Н. В., Сыркин В. Г., Жинкин Д. Я. и др. Авт. свид. СССР 653279 (1977); Бюл. изобр., 1979, № 11, с. 78.
227. Екимов С. П., Крижаловский Л. М., Кротиков В. А. и др. Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер., т. 18, с. 864.
228. Аскович Э. З., Колодова В. А. Там же, т. 18, с. 1755.
229. Черненко И. М., Тонкошкур А. С. В кн.: Тезисы докл. Всесоюз. конф. «Физика диэлектриков и новые области их применения». Секция: Диэлектрическая электроника. Караганда, 1978, с. 25.
230. Макарская В. М., Воронков М. Г., Дьяков В. М., Флоренсова О. Н. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 2129.
231. Макарская В. М., Покровский Е. И., Макарский В. В., Воронков М. Г. Там же, 1977, т. 50, с. 2611.
232. Андрианов К. А., Вахрамеева Н. В., Зурабян К. М. и др. Там же, 1977, т. 50, с. 216.
233. Гень О. П., Батраков В. Г., Кузнецова А. Г. Там же, 1977, т. 50, с. 1487.
234. Рейхсфельд В. А., Гаршин А. П., Ханходжаева Д. А. В кн.: Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений. Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 70.
235. Tanaka K., Shinoda S., Takai N. et al. Bull. Chem. Soc., Japan, 1980, v. 53, p. 1242.
236. Меткин И. А., Пиотровский К. Б., Романова М. Д. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 2320.

237. Тертых В. А., Павлов В. В., Чуйко А. А. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 651.
238. Schmidt M. In: VI Tag Physische und Electronische (Berlin, 1977). Haupt Votr. Berlin, 1978, S. 39.
239. Chen M., Batra Inder P., Brundle C. R. J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, p. 1216.
240. Воротынцева М. А., Корнышев А. А. Ж. эксперим. теор. физ., 1980, т. 78, с. 1008.
241. Пак В. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978.
242. Пантелеев В. А., Опулич В. И. Физика тв. тела, 1972, т. 14, с. 617.
243. Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках. М.: Мир, 1974.
244. Корзо В. Ф. Физика тв. тела, 1973, т. 15, с. 3214.
245. Temkin R. J. J. Non-Cryst. Solids, 1975, v. 17, № 2, p. 215.
246. Уоррен Б. Е. Кристаллография, 1971, т. 16, с. 1264.
247. Evans D. L., Teier M. P., Borrelli N. F. J. Non-Cryst. Solids, 1975, v. 17, № 2, p. 245.
248. Андрианов К. А. и др. Высокомолек. соед., 1972, т. 14Б, с. 7.
249. Андрианов К. А. и др. Там же, 1973, т. 15Б, с. 395.
250. Andrianov K. A., Twerdochlebova I., Pavlova S. et al. In: Abstracts Int. Symp. «Polymer-75». Wapna, 1975, p. 245.
251. Зиммер И. М., Галицкая О. И., Аристова В. Г., Соболевский М. В. Пластмассы, 1974, № 5, с. 65.
252. Стрелкова Е. Е., Карпов О. Г., Литвин Б. Н., Победимская Е. А., Белов Н. В. Кристаллография, 1977, т. 22, с. 174.
253. Карпов О. Г., Победимская Е. А., Белов Н. В. Там же, с. 382.
254. Тоньшин А. М., Спектор В. Н. Заводск. лабор., 1979, т. 45, с. 847.
255. Warren B. E., Mozzi R. L. J. Appl. Crystallogr., 1975, v. 8, p. 674.
256. Тоньшин А. М., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Г., Спектор В. Н. В кн.: Труды XII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам (Пасанаури, 1982) М.: Изд. ИЭЛ АН СССР, 1983, т. 1, с. 136.
257. Шкловер В. Е. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1982.
258. Шкловер В. Е. и др. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, № 2, с. 104.
259. Шкловер В. Е., Клементьев И. Ю., Стручков Ю. Т. Там же, № 3, с. 76.
260. Шкловер В. Е. и др. Там же, 1980, т. 21, № 3, с. 112.
261. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Макарова Н. Н., Жданов А. А. Там же, 1981, т. 22, № 4, с. 103.
262. Шкловер В. Е., Дубчак И. Л., Стручков Ю. Т. и др. Там же, № 2, с. 99.
263. Подберезская Н. В., Байдина И. А., Алексеев В. И. и др. Там же, № 5, с. 116.
264. Байдина И. А., Подберезская Н. В., Борисов С. В. и др. Там же, 1980, т. 21, № 3, с. 125.
265. Байдина И. А. и др. Там же, 1979, т. 20, № 4, с. 648.
266. Горш Л. Э., Шубин А. А., Некипелов В. М., Канаев А. Н. Там же, 1982, т. 23, № 3, с. 26.
267. Костровский В. Г., Горш Л. Э., Канаев А. Н. В кн.: Тезисы докл. II Всесоюз. симп. по химии и реакционной способности кремнийорганических соединений (Иркутск, 1981). Иркутск: Изд. ИРИОХ СО АН СССР, 1981, с. 32.
268. Воронков М. Г. и др. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 108.
269. Кузнецов Ф. А., Горш Л. Э., Канев А. Н. и др. В кн.: Тезисы докл. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений (Тбилиси, 1980). Тбилиси: Изд. ТГУ, 1980, с. 476.
270. Тоньшин А. М. В кн.: Труды XII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам (Пасанаури, 1982). М.: Изд. ИЭЛ АН СССР, 1983, т. 1, с. 169.
271. Шаталов В. В., Воронцов Е. С., Спичкин Ю. В., Кукин А. А. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 1640.
272. Почтенный А. Е. В кн.: Труды XII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам (Пасанаури, 1982). М.: Изд. ИЭЛ АН СССР, 1983, т. 1, с. 183.
273. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
274. Почтенный А. Е., Ратников Э. В. Докл. АН БССР, 1981, т. 25, с. 225.
275. Тоньшин А. М., Камарицкий Б. А., Спектор В. Н. В кн.: Труды XII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам (Пасанаури, 1982). М.: Изд. ИЭЛ АН СССР, 1983, т. 1, с. 174.
276. Jancheva T. S., Dinev P. D. J. Polym. Mater., 1981, v. 9, p. 51.
277. Пащенко А. А., Воронков М. Г. Кремнийорганические защитные покрытия. Киев: Техника, 1969.
278. Bricot C., Carvennes F., Le, Robin G. Франц. пат. 2397931 (1977); 16.02.79 (by Thompson-Braudt).
279. Fourrier J. C. Франц. пат. 2396895 (1977).
280. Коваленко В. Я., Недоросол В. Д., Андрианов К. А. и др. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 1616.
281. Андрианов К. А., Коваленко В. Я., Недоросол В. Д. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 420.

Московский государственный педагогический институт имени В. И. Ленина;  
 Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова;  
 Институт химической физики АН СССР