

9

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

УДК 541.127: 542.943: 678.767.22

ЧАПЛАНОВА Жанна Давидовна

ТЕРМОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЦИКЛОГЕКСАДИЕНА  
В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

02.00.04 - Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Минск 1993

40  
30.2

№. 36.492

Работа вы  
способност  
Академии  
Научные р

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00760725 (R)

кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Гудименко Ю.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Метелица Д.И.

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Кохановский В.В.

Ведущая организация - Ярославский политехнический  
институт

Защита диссертации состоится "\_\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1993 года  
в \_\_\_\_ час \_\_\_\_ мин на заседании специализированного  
совета Д 006.10.01 по присуждению ученой степени кан-  
дидата химических наук при Институте общей и неорга-  
нической химии АН Б (220606, ГСП, г.Минск, ул. Сурган-  
нова, 9).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ  
АН Б (220606, ГСП, г.Минск, ул. Сурганова, 9).

Автореферат разослан "\_\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1993 года.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
кандидат химических наук

Скурко О.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В настоящее время тонкопленочные органические материалы широко применяются для создания современных и будущих технологий производства изделий различного функционального назначения (микрорэлектроника, информатика, биотехнология). Несомненный интерес в этом плане представляют циклические полидиены – олигомеры и со-олигомеры циклогексадиена. Так, полициклогексадиен (ПЦГД) является перспективным материалом для использования в качестве маскирующего покрытия в процессах электроно- и фотолитографии. Однако, при получении, хранении и эксплуатации ПЦГД подвергается термо-окислительному превращению, которое сопровождается изменением его физико-химических свойств и оказывает существенное влияние на стабильность и качество маскирующих покрытий.

Очевидно, что для выбора оптимальных условий стабилизации и эксплуатации резистивных материалов на основе ПЦГД, изучение кинетических закономерностей его окислительного превращения в различных структурно-фазовых состояниях – задача весьма актуальная и практически не решенная для циклических полидиенов.

Цель работы – изучить кинетические закономерности, образующиеся продукты и специфические особенности термоокислительного превращения ПЦГД в различных агрегатных состояниях (раствор, порошок, пленка субмикронной толщины); определить количественные параметры элементарных стадий процесса; исследовать влияние ингибиторов на окисление и деструкцию ПЦГД.

Научная новизна работы. Впервые изучены кинетические закономерности и определены количественные параметры начальных стадий окисления ПЦГД в различных агрегатных состояниях (раствор, порошок, полученная из раствора тонкая пленка). Установлено, что окисление ПЦГД в конденсированной фазе представляет собой свободно-радикальный процесс с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом кинетических цепей.

Показано, что первичным молекулярным продуктом окисления раствора и порошка ПЦГД является гидропероксид, распад которого протекает по бимолекулярной реакции с олигомером.

Установлено, что окисление порошка и тонкой пленки ПЦГД в присутствии низкомолекулярных инициаторов, в отличие от раствора, представляет собой диффузионно-контролируемый процесс.

При окислении ПЦГД подвергается структурированию и деструк-



ции, доля которых зависит от условий реакции. Структурные изменения ПЦГД при окислении обусловлены превращениями пероксидных радикалов.

Впервые получены термонапыленные пленки ПЦГД, изучен механизм их формирования и структура. Показано, что окислительные превращения ПЦГД в тонкопленочном состоянии характеризуются теми же особенностями, что окисление в растворе и в порошке.

Изучено ингибированное окисление ПЦГД в присутствии ряда замещенных алкилфенолов и определены их параметры эффективности. Установлено, что агрегатное состояние ПЦГД практически не влияет на механизм действия фенольных антиоксидантов.

Практическая значимость. Предложен эффективный стабилизатор, позволяющий длительное время предохранять олигомер от окислительного старения в условиях хранения и эксплуатации и сохранять технологические растворы ПЦГД без ухудшения чувствительности и разрешающей способности полученного на их основе негативного фоторезиста.

Показана возможность получения термонапыленных в вакууме пленок ПЦГД субмикронной толщины. Термонапыленные пленки ПЦГД обладают хорошей адгезией к подложке, чувствительны к электронному воздействию, прозрачны в ИК-области спектра в диапазоне длин волн 2-3 мкм и могут быть использованы в полностью "сухих" процессах литографии.

Показана возможность модификации пленок ПЦГД путем создания на их поверхности реакционноспособных кислородоодержащих функциональных групп.

Апробация работы. Результаты диссертации доложены на Республиканском научно-техническом семинаре "Реакционная способность органических соединений" (Минск, 1981 г), УШ Всесоюзной конференции по химии органических пероксидов (Ленинград, 1985 г), I Симпозиуме Академий наук социалистических стран по деструкции и стабилизации полимеров (Москва 1988 г), УШ Конференции по старению и стабилизации полимеров (Душанбе, 1989 г), Всесоюзной конференции "Кинетика радикальных жидкофазных реакций" (Ярославль, 1990 г), Всесоюзном семинаре "Реакционная способность молекул в радикальных жидкофазных реакциях" (Ярославль, 1991 г), Всесоюзной научно-технической конференции "Физика и технология тонкопленочных систем" (Ташкент, 1991 г), 33rd IUPAC Congress (Budapest, 1991),

XI Всесоюзном совещании по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (Минск, 1992 г), Intern. Conference on Regulation of Polymeric Materials stability (Moscow, 1992 ).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 статей, 8 тезисов докладов, получено авторское свидетельство.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы (229 наименований). Общий объем диссертационной работы составляет 170 стр, включая 65 рисунков и 16 таблиц.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I посвящена обзору литературы по термическому окислению полиолефинов в конденсированной фазе. Рассмотрены феноменологические особенности окислительных превращений полиолефинов и полидиенов в растворе и в твердой фазе, влияние молекулярной динамики полимерной матрицы на кинетические закономерности радикальных реакций и обсуждены механизмы термоскислительной деструкции и стабилизации полимеров.

Глава 2 содержит описание способов получения, очистки и анализа ПЦГД, инициаторов, ингибиторов и продуктов окисления, методик проведения опытов и приготовления образцов.

Исследования проводили с использованием кинетических и физико-химических методов: ЭПР, ГЭХ, ИК и ПМР-спектроскопии, пиролитической масс-спектрометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и электронографии.

В главе 3 изложены экспериментальные данные по изучению кинетических закономерностей начальных стадий окисления раствора и порошка ПЦГД, определению количественных параметров элементарных стадий процесса, изменению молекулярно-массовых характеристик ПЦГД в условиях авто-, инициированного и ингибированного окисления.

В главе 4 приведены результаты исследования особенностей окисления тонких пленок ( $h=0,8$  мкм) ПЦГД, полученных из раствора, а также процесса формирования, структуры и окислительных превращений термонапыленных пленок ПЦГД.

Глава 5 содержит данные по ингибированному окислению ПЦГД в присутствии ряда замещенных фенолов.

## Окислительные превращения ПЦГД в растворе

Исходный ПЦГД всегда содержит некоторое количество ( $\sim 10^{-3}$  моль/кг) гидропероксидных групп, которые образуются в процессе очистки олигомера и, вероятно, являются первичными источниками генерирования свободных радикалов.

На начальных стадиях автоокисления кинетика поглощения кислорода растворами ПЦГД в хлорбензоле подчиняется параболическому закону:  $\Delta [O_2] = k_2 t^2$ . Фактор самоускорения  $\Phi$  характеризует радикальную реакцию с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом кинетических цепей:

$$\Phi = (k_2 / \sqrt{2k_6}) [PH]^{3/2} (e k_p)^{1/2},$$

где  $k_p$  — константа скорости распада гидропероксида ПЦГД (POOH),  $e$  — эффективность иницирования POOH,  $[PH]$  — концентрация мономерных звеньев ПЦГД в растворе,  $k_2 / \sqrt{2k_6}$  — параметр окисляемости ПЦГД.

Скорость окисления ПЦГД ( $w_o$ ) пропорциональна  $[POOH]^{1/2}$ , а порядок реакции окисления по концентрации ПЦГД близок 3/2 (1,33). До глубины окисления  $\sim 4 \cdot 10^{-2}$  моль/л поглощенный кислород идет преимущественно на образование гидропероксидных групп ( $d = [POOH] / \Delta [O_2] = 0,9$ ) (рис. 1).

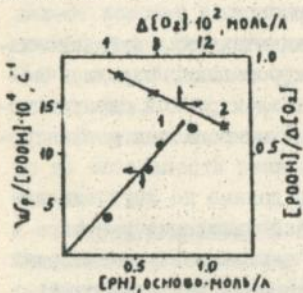
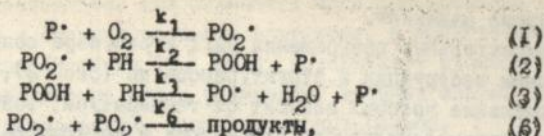


Рис. 1. Зависимость скорости распада гидропероксида ПЦГД от  $[PH]$  (1) и отношения  $[POOH] / \Delta [O_2]$  от глубины окисления раствора ПЦГД в хлорбензоле (2) при 363 К

Отсутствие расходования двойных связей кольца при разложении POOH в вакууме, первый порядок реакции по концентрации POOH и линейная зависимость скорости его распада ( $w_p$ ) от  $[PH]$  в интервале (0,3–1,0) осново-моль/л (рис. 1) свидетельствуют в пользу бимолекулярного разложения гидропероксида ПЦГД по реакции с олигомером (POOH + PH) с константой скорости

$$k_p = 7,6 \cdot 10^{17} \exp(-153,8 \pm 12,2/RT) \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

Полученные зависимости позволяют описать начальные стадии автоокисления ПЦГД следующей принципиальной схемой:



согласно которой инициирование кинетических цепей происходит по реакции (3) со скоростью  $w_u = k_u [POOH][rH]$ , где  $k_u$  - константа скорости реакции инициирования за счет POOH ( $k_u = 2ek_p$ ).

Из полученных кинетических закономерностей автоокисления ПЦГД следует, что скорость реакции описывается выражением:

$$w_o = k_2 / \sqrt{k_6} [PH] \sqrt{w_u}$$

Общие выражения для  $k_2 / \sqrt{k_6}$  и  $k_u$  имеют вид:

$$\begin{aligned}
 k_2 / \sqrt{k_6} &= 1,7 \cdot 10^3 \exp(-29,4 \pm 1,7/RT) \quad \text{л/(моль}\cdot\text{с)}^{1/2} \\
 k_u &= 1,7 \cdot 10^7 \exp(-84,1 \pm 5,2/RT) \quad \text{л/(моль}\cdot\text{с)}.
 \end{aligned}$$

В присутствии инициатора - динитрила азо-изо-масляной кислоты (ДАК) -  $w_o \sim [PH]$ , а скорость накопления гидропероксидных групп ( $w_{POOH}$ ) связана со скоростью инициирования ( $w_1$ ) зависимостью  $w_{POOH} \sim \sqrt{w_1}$  (рис. 2).

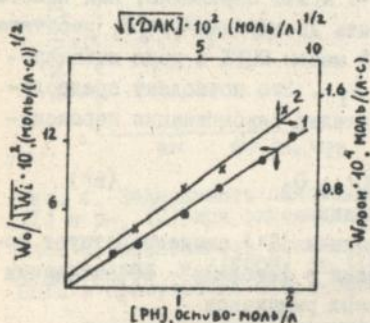


Рис. 2. Зависимость  $w_o / \sqrt{w_1}$  от  $[PH]$  и  $w_{POOH}$  от  $\sqrt{[ДАК]}$  при инициированном окислении раствора ПЦГД в хлорбензоле: 1 - 353 К, 2 - 363 К

Таким образом, начальные стадии авто- и инициированного окисления ПЦГД в растворе в хлорбензоле подчиняются кинетическим закономерностям, характерным для жидкофазного окисления углеводов.

При окислении в ПЦГД наряду с POOH, но в значительно меньших количествах образуются кислоты (P-COOH) и диоксид углерода. Кинетические закономерности накопления POOH, P-COOH и  $CO_2$  для автоинициированного и инициированного ДАК окисления ПЦГД идентичны и свидетельствуют о том, что в начальный период окисления их образование происходит параллельно и они имеют общий источник, которым, по-видимому, являются образующиеся уже на самых ранних стадиях

пероксидные радикалы.

Окислительные превращения ПЦГД в растворе сопровождаются процессами деструкции и структурирования (рис. 3), преимущественное протекание которых зависит от температуры, газовой среды и наличия низкомолекулярного инициатора и ингибитора - 2,2'-метил-ден-бис(4-метил-6-трет-бутилфенола) (бисалкофен БП) (IпH).

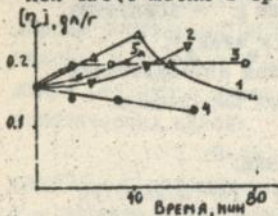
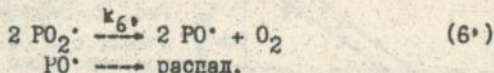
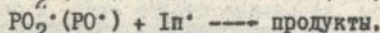
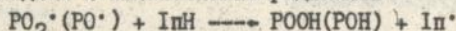


Рис. 3. Кинетические кривые изменения характеристической вязкости  $[\eta]$  при термовыдержке раствора ПЦГД в толуоле при 363 К: 1 -  $O_2$ ; 2 - Ar,  $[DAK]=1,45 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 3 - Ar; 4 -  $O_2$ ,  $[DAK]=1,22 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 5 -  $O_2$ ,  $([DAK]=1,9 \cdot 10^{-3})$  моль/л;  $[IпH]=2,36 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $([PH]=1,1$  осново-

Рост  $[\eta]$  при термовыдержке ПЦГД с ДАК в аргоне вызван, вероятно, атакой цианизопропильных радикалов, инертных в реакции отрыва атома водорода, двойных связей олигомера, что ведет к возникновению межмолекулярных сшивок. В присутствии  $O_2$  реакция ( $PO_2^* + PH$ ) конкурирует с реакцией ( $PO_2^* + =C=C=$ ) и это определяет вид кинетических кривых изменения  $[\eta]$ . Скорость деструкции ( $w_d$ ), рассчитанная из кинетики падения молекулярной массы ПЦГД в ходе иницированного окисления, пропорциональна  $w_1$ . Это позволяет предположить, что деструкция происходит на стадии рекомбинации пероксидных радикалов:



Отношение  $w_d/w_1=29$ . О протекании реакции (6\*) свидетельствует торможение деструкции ПЦГД при окислении с фенолами - эффективными акцепторами пероксидных и алкоксильных радикалов



В присутствии ингибитора (бисалкофена БП) скорость деструкции описывается выражением

$$w_d = 29k_6 \left( \frac{w_1}{rk_7[IпH]_0} \right)^2,$$

где  $r$  - стехиометрический коэффициент ингибирования для бисалкофена БП,  $[IпH]_0$  - начальная концентрация ингибитора.

Однако, при ингибированном окислении ПЦГД в присутствии ДАК зависимость  $w_d$  от  $[IпH]_0$  не спрямляется в координатах

$w_d \sim (w_1/[IпH]_0)^2$ , а величина  $[\eta]$  растет с глубиной окисления (рис. 3,

кривая 5). Следовательно, при окислении ПЦГД одновременно протекают деструкция и структурирование олигомера. В присутствии ингибитора, когда концентрация  $PO_2^*$  мала, преобладает процесс структурирования в результате атаки радикалами двойных связей ПЦГД ( $r^* + >C=C<$ ) с образованием межмолекулярных сшивок.

#### Авто- и инициированное окисление порошка ПЦГД

Для исследований использовались порошки ПЦГД с диаметром частиц  $0,5+1,0$  мм и удельной поверхностью  $S_{уд} = 0,2$  м<sup>2</sup>/г.

Кинетика поглощения кислорода, накопления гидропероксида и зависимость  $W_0$  от  $\sqrt{[ROOH]}$  показывают, что в начальный период автоокисления порошка ПЦГД описывается теми же закономерностями, что и окисление в растворе. При этом величина  $d$  близка к единице и не зависит от давления кислорода при  $p_{O_2} > 200$  Торр (рис. 4).

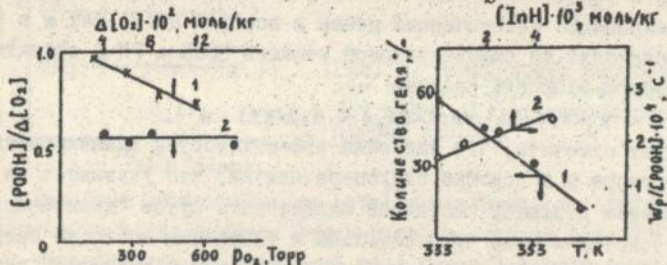


Рис. 4. Зависимость отношения  $[ROOH]/\Delta[O_2]$  от глубины окисления (1) и  $p_{O_2}$  (2) при окислении порошка ПЦГД при 353 К

Рис. 5. Зависимость количества льда от температуры окисления (1) и отношения  $W_p/[ROOH]$  от  $[InH]$  (2) при разложении гидропероксида ПЦГД в присутствии бисалкофена БП: 2 - 353 К

Следовательно, при окислении порошка ПЦГД протекает преимущественно межмолекулярная передачи кинетических цепей ( $PO_2^* + PH$ ) с образованием одиночных гидропероксидных групп. Брутто-распад  $ROOH$  в порошке ПЦГД подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.

Общее выражение для  $k_p$  имеет вид:

$$k_p = 1,6 \cdot 10^{14} \exp(-127,0 \pm 8,0/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Скорость разложения  $ROOH$  увеличивается в присутствии бисалкофена БП - вещества, содержащего подвижный атом водорода (рис. 5) Рост константы скорости реакции распада  $ROOH$  можно связать с диффузионной подвижностью бисалкофена БП в твердой фазе олигомера.

Величина диффузионной константы скорости взаимодействия бисалкофена БП, рассчитанная по уравнению Смолуховского

$$k_d = 4 \cdot r \cdot dD,$$

где  $d$  - эффективное расстояние, на котором происходит химическое взаимодействие частиц,  $D$  - сумма их коэффициентов диффузии,  $n$  и  $4$  порядка в  $r$  те, чем константа скорости взаимодействия РООН с РН:  $2,7 \cdot 10^6$  и  $\sim 10^2$  л/(моль·с) соответственно.

Термический распад РООН в вакууме не сопровождается изменением  $[\eta]$  ПЦГД, тогда как в среде  $O_2$  наблюдается структурирование, приводящее к потере растворимости частью олигомера. Количество геля уменьшается с ростом температуры (рис. 5). С увеличением глубины окисления ПЦГД, наряду со структурированием протекает его деструкция. Так, после поглощения  $0,34$  моль/кг  $O_2$  значение  $[\eta]$  уменьшается с  $0,18$  до  $0,14$  дл/г, а в газовой фазе идентифицированы  $CO_2$ ,  $CO$  и  $C_2H_4$ .

Инициирование кинетических цепей в порошке ПЦГД, как и в растворе, происходит по бимолекулярной реакции РООН с РН с эффективной константой скорости реакции

$$k_u = 4,4 \cdot 10^7 \exp(-84,4 \pm 8,2/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Следует отметить, что значения эффективностей инициирования РООН в растворе и в порошке олигомера близки, что указывает на общий механизм передачи свободной валентности путем "химической эстафеты", которая мало чувствительна к изменению вязкости среды. Значения  $\alpha$  уменьшаются с ростом температуры как в растворе, так и в порошке ПЦГД ( $0,46$ ;  $0,22$ ;  $0,10$  и  $0,43$ ;  $0,33$ ;  $0,12$  для раствора и порошка ПЦГД соответственно при  $343$ ,  $353$  и  $363$  К).

Рассчитанное значение параметра окисляемости порошка ПЦГД описывается выражением:

$$k_2/\sqrt{k_6} = 3,9 \cdot 10^{-1} \exp(-9,2 \pm 0,5/RT) \text{ (кг/(моль·с))}^{1/2}.$$

В присутствии низкомолекулярных инициаторов - ДАК или пероксида лауроила (ПЛ) - окисление порошка ПЦГД протекает как процесс со смешанным иницированием

$$W_1 = W_u + W_i,$$

где  $W_u$  и  $W_i = k_1[I]$  - скорости реакции иницирования за счет собственного гидропероксида и введенного инициатора соответственно.

Общие выражения для констант скоростей иницирования в случае ДАК и ПЛ в порошке ПЦГД в интервале  $343$ - $363$  К имеют вид:

$$k_1 \text{ ДАК} = 6,9 \cdot 10^4 \exp(-70,4 \pm 1,0/RT) \text{ с}^{-1},$$

$$k_1 \text{ ПЛ} = 2,5 \cdot 10^6 \exp(-88,7 \pm 2,1/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Кинетика брутто-распада ПЛ в порошке ПЦГД подчиняется кинетическому уравнению первого порядка

$$k_{\text{р.ПЛ}} = 6,1 \cdot 10^{10} \exp(-93,8 \pm 1,4/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Эффективность иницирования ДАК в твердой фазе ПЦГД существенно ниже, чем в растворе: 0,02 и 0,56 при 353 К соответственно. Аналогичная картина наблюдается и для ПЛ при сравнении значений  $e_{\text{ПЛ}}$  в порошке ПЦГД и, например, в стироле: 0,01 и 0,48 при 353 К. Это свидетельствует в пользу диффузионного механизма выхода низкомолекулярных радикалов из "клетки" олигомера, который очень чувствителен к изменению вязкости среды.

В присутствии инициаторов скорость окисления порошка ПЦГД скачкообразно возрастает по сравнению с автоокислением и мало изменяется при изменении концентрации инициатора в широком диапазоне (рис. 6).

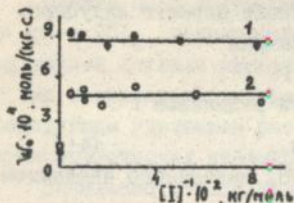
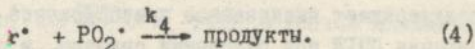


Рис. 6. Зависимость скорости окисления порошка ПЦГД в присутствии ПЛ (1) и ДАК (2) от концентрации инициатора; T=353 К

Линейная зависимость  $w_1$  от  $[I]$  указывает на отсутствие ограничений в растворимости инициаторов в твердой фазе ПЦГД в условиях эксперимента. Наблюдаемый кинетический эффект вызван, вероятно, тем, что относительно инертные в реакции отрыва атома водорода радикалы инициатора ( $r^*$ ) легко диффундируют в аморфном ПЦГД и переносят свободную валентность по "диффузионному механизму", скорость которого выше, чем скорость "химической эстафеты". С другой стороны, низкомолекулярные радикалы могут реагировать с макрорадикалами ( $PO_2^*$ ), ускоряя реакцию обрыва кинетических цепей. В условиях окисления ПЦГД  $[r^*] \ll [PO_2^*]$  и основным направлением гибели радикалов, по-видимому, является перекрестный обрыв по реакции (4)



При таком допущении скорость окисления описывается выражением:

$$w_0 = \frac{k_1 k_2 [PH] \sum w_1}{8 \pi a D k_1 [I]}$$

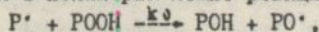
где  $8 \pi a D k_1 [I] / k_1 [PH]$  — эффективная константа скорости гибели макрорадикалов по реакции (4). Коэффициенты диффузии микро- и макро-

радикалов ( $D = D_{r^{\cdot}} + D_{PO_2^{\cdot}}$ ) зависят от их геометрических размеров ( $r$  - радиус частицы) и вязкости среды  $\eta$

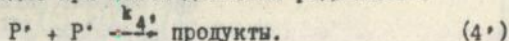
$$D = \frac{R^2}{N} \left( \frac{1}{6\pi\eta r} \right).$$

Как правило, в твердых полимерах коэффициенты диффузии макрорадикалов очень низки ( $D_{PO_2^{\cdot}} \ll 10^{-10}$ , см<sup>2</sup>/с) и  $w_0$  и  $k_4$  в первую очередь будут зависеть от диффузионной подвижности низкомолекулярных радикалов. Молекулярные объемы алкильных радикалов, возникающих при распаде ДАК и ПЛ, рассчитанные с использованием инкрементов соответствующих групп, равны  $78 \cdot 10^{-30}$  и  $188 \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup> соответственно. Следовательно, в присутствии ПЛ скорость окисления порошка ПЦГД должна быть выше, чем с ДАК, что и подтверждается экспериментом (рис. 6).

Низкомолекулярные инициаторы не только увеличивают  $w_0$ , но и ускоряют распад гидропероксида ПЦГД. В основе цепного индуцированного распада POOH в полимерах лежит реакция



а обрыв цепи происходит при взаимодействии радикалов  $P^{\cdot}$



Скорость индуцированного распада POOH, вызванного введением ДАК ( $w_0$ ) равна

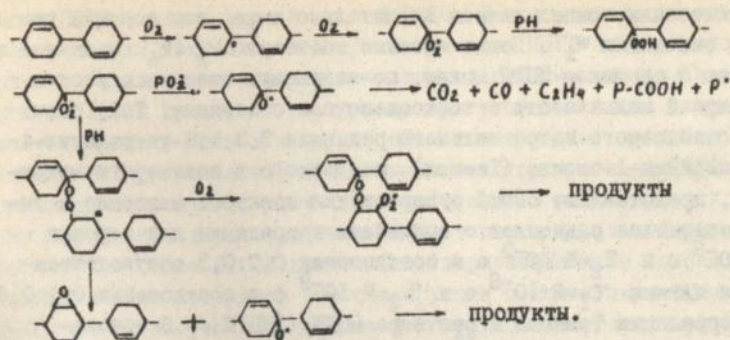
$$w_0 = \sum w_p - w_t = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} ([POOH] \sqrt{w_1 \text{ ДАК}}), \quad (1)$$

где  $w_p$  и  $w_t$  - скорости брутто-распада и термического распада POOH соответственно.

Найденные экспериментально зависимости скорости распада POOH от  $[I]$  спрямляются в координатах уравнения (1). Значение параметра  $k_3/\sqrt{k_4}$  равно 0,62 при 353 К.

Следует отметить, что  $[\eta]$  ПЦГД не изменилась по сравнению с исходной при разложении в аргоне 50% POOH в присутствии ДАК, в то время как в среде O<sub>2</sub> ход кривой зависимости  $[\eta]$  от  $\Delta[O_2]$  свидетельствует о протекании процессов деструкции и структурирования. Это подтверждает высказанное предположение о том, что структурные превращения ПЦГД при окислении связаны, в основном, с реакциями пероксидных радикалов.

Таким образом, в начальный период окислительные превращения ПЦГД в конденсированной фазе можно описать следующей схемой:



### Окислительные превращения в тонких пленках ПБД

Пленки ПБД толщиной 0,6+0,8 мкм получали из растворов олигомера в  $CCl_4$ , концентрация которых оставляла 0,9 осново-моль/л. Подложками служили пластинки из монокристаллического кремния. Пленки наносили кратковременным погружением пластин в раствор с последующим удалением растворителя под вакуумом. По данным электронографических исследований пленки имели аморфную структуру.

Начальные стадии инициированного собственным гидропероксидом окисления тонких пленок ПБД описываются теми же кинетическими зависимостями, что и окисление порошка олигомера (рис. 7).

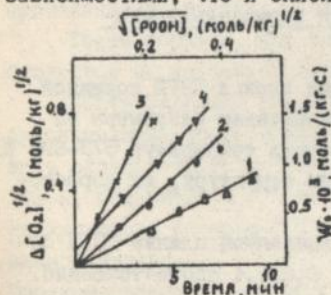


Рис. 7. Начальные участки кинетических кривых окисления тонкой пленки ПБД (1-3) и зависимость  $W_0$  от  $\sqrt{[POOH]}$  (4) при температурах, К: 343 (1), 353 (2), 363 (3,4)

Общие выражения для  $k_2/\sqrt{k_5}$  и  $k_u$  POOH в тонкой пленке ПБД имеют вид:

$$k_2/\sqrt{k_5} = 1,5 \cdot 10^3 \exp(-29,6 \pm 2,0/RT) \quad (\text{кг}/(\text{моль} \cdot \text{с}))^{1/2}$$

$$k_u = 2,2 \cdot 10^8 \exp(-88,7 \pm 6,2/RT) \quad \text{с}^{-1}$$

Следует отметить, что эффективные значения  $k_u$  POOH в пленке и в порошке ПБД практически одинаковы, тогда как начальный ско-

рость окисления тонких пленок значительно выше, чем порошка при близких значениях  $W_1$ . Более высокие значения  $k_2/\sqrt{k_6}$  в пленке по сравнению с порошком ПШГД можно, по-видимому, связать с ростом молекулярной подвижности в тонкопленочном состоянии. Так, спектры ЭП стабильного нитроксильного радикала 3,3,5,5-тетраметил-4-окси-пиперидин-I-оксида (Темпол), введенного в полимерную матрицу ПШГД, представляют собой суперпозицию спектров медленно и быстро вращающихся радикалов с временами корреляций для порошка  $\tau_1=2 \cdot 10^{-8}$  с и  $\tau_2=5 \cdot 10^{-9}$  с в соотношении 0,7:0,3 соответственно и для пленки  $\tau_1=2 \cdot 10^{-8}$  с и  $\tau_2=7 \cdot 10^{-9}$  с в соотношении 0,4:0,6. Время корреляции Темпола в растворе ПШГД ( $[ПШГД] \approx 0,9$  основ. моль/л) составляет  $1,25 \cdot 10^{-10}$  с. Сравнение значений  $k_2/\sqrt{k_6}$  в растворе, порошке и тонкой пленке ПШГД свидетельствует о влиянии молекулярной динамики полимерной матрицы на кинетику протекающих в ней реакций.

Начальная скорость окисления тонкой пленки ПШГД в присутствии ДАК и ПЛ, как и в порошке, практически не зависит от концентрации инициатора и коррелирует с молекулярными объемами ДАК и ПЛ.

Следовательно, радикальные процессы в тонких пленках ПШГД, полученных из раствора, подчиняются закономерностям, характерным для твердофазного состояния и, вместе с тем, зависят от его молекулярной подвижности.

#### Особенности формирования и окисления термонапыленных пленок ПШГД

Термонапыленные на различные подложки пленки ПШГД толщиной 0,1-1,0 мкм получали термическим диспергированием олигомера на установке ВУП-5 (вакуум  $5 \cdot 10^{-6}$  Торр, интервал температур 573-693 К).

Термонапыленные пленки имели аморфную структуру, их морфология зависит от температуры подложки.

Времена корреляции Темпола в термонапыленной пленке ПШГД составляют  $1 \cdot 10^{-7}$  и  $7 \cdot 10^{-9}$  с в соотношении 0,6:0,4 соответственно. Из сравнения количества медленно и быстро вращающихся нитроксильных радикалов в полученной из раствора и термонапыленной пленке ПШГД можно заключить, что последняя имеет более упорядоченное строение и характеризуется меньшей молекулярной подвижностью.

Молекулярная масса (530) и температура размягчения (393 К) материала пленки отличны от таковых для взятого на напыление по-

рошка ПЦГД с молекулярной массой 2630. Данные пиролизической масс-спектрометрии показали, что при нагревании ПЦГД подвергается деструкции, продуктами которой являются олигомеры с числом звеньев от I до I2. В продуктах деструкции присутствуют также циклогексен, циклогексадиен, бензол и другие низкомолекулярные продукты, образование которых возможно при радикальном термораспаде ПЦГД на стадии иницирования, роста и обрыва цепи. В то же время в продуктах пиролиза материала пленки ПЦГД отсутствуют олигомеры с числом звеньев более 6. Следовательно, термонапыленные пленки ПЦГД формируются из продуктов термодеструкции с молекулярной массой ~500, что согласуется с данными по определению молекулярной массы материала пленки другими физико-химическими методами.

Результаты ИК-спектроскопических исследований свидетельствуют об идентичности мономерных звеньев в исходном ПЦГД и материале пленки.

В присутствии кислорода в термонапыленных пленках ПЦГД протекают процессы окисления и их химический состав изменяется. Свеженапыленная пленка ПЦГД не содержала в поверхностном слое кислорода, химически связанного с углеродом. В окисленной при 363 К пленке ПЦГД содержится ~ в 2 раза меньше кислорода ( $-O-N$  (47%),  $-C-O-$  (21%),  $-C=O$  (32%)), чем в окисленной при 293 К ( $-O-N$  (37%),  $-C-O-$  (26%),  $-C=O$  (37%)), что указывает на преимущественное протекание деструкции с повышением температуры окисления.

Таким образом, при окислении термонапыленных пленок ПЦГД наблюдаются те же зависимости, что в растворе и в порошке олигомера.

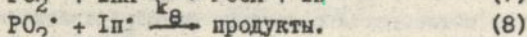
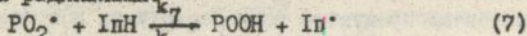
Подтверждением справедливости предложенной на стр. 13, схемы окислительных превращений ПЦГД в конденсированной фазе могут служить результаты исследования продуктов пиролиза окисленного при 293 К, содержащего 91% нерастворимой гель-фракции и 3,6% активного кислорода образца ПЦГД (СПЦГД) и полученной из него термонапыленной пленки.

Высокое содержание воды и  $CO_2$  в продуктах пиролиза СПЦГД свидетельствует о разложении образца с участием кислородсодержащих радикалов, инициирующих реакции раскрытия и фрагментации циклов.

Свеженапыленная пленка СПЦГД, в отличие от таковой пленки ПЦГД, содержала в поверхностном слое 9% кислорода ( $-O-N$  (23%),  $-C-O-$  (50%),  $-C=O$  (27%)). Следовательно, в формировании пленки СПЦГД при термическом вакуумном напылении участвуют кислородсодержащие фрагменты, возникновение которых возможно при распаде пероксидных групп в СПЦГД.

Влияние ингибиторов на окислительные превращения ПШГД  
в конденсированной фазе

Изменение физико-химических характеристик ПШГД в процессе термоокислительного старения связано, в первую очередь, с превращениями пероксидных радикалов, что и определяло выбор ингибиторов для его стабилизации. Такими типичными ингибиторами являются замещенные моно- и бисфенолы, обрывающие кинетические цепи по реакции с пероксидными радикалами:



Для ингибированном окислении растворов ПШГД величина периода индукции ( $\tau = f[InH]_0/w_1$ ) пропорциональна  $[InH]_0$ , а длина цепи  $\nu$  ( $w/w_1 \gg 1$ ) линейно зависит от  $[InH]_0^{-1}$  и скорость поглощения кислорода в начальный период описывается выражением:

$$w = k_2/k_7 ([PH]w_1/f[InH]_0),$$

где  $f$  — стехиометрический коэффициент ингибирования,  $[InH]_0$  — начальная концентрация ингибитора.

Эффективности ингибиторов характеризовали отношением констант скоростей обрыва и продолжения цепей:

$$k_7/k_2 = w_1 [PH] / w f [InH]_0,$$

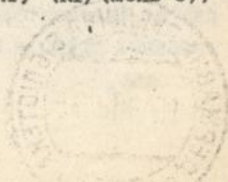
$$k_7/\sqrt{k_6} = w_0 \sqrt{w_1} / w f [InH]_0.$$

Значения  $k_7/k_2$  для изученных фенолов (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, 2,2'-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол) — Antioxidant 22-46 и его отечественный аналог бисалкофен БП — 2,2'-метилен-бис(4-метил-6- $\alpha$ -метилциклогексилфенол), пентаэритритовый эфир (3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-пропионовой кислоты) составляют величины порядка  $10^2$ – $10^3$ .

Иницированное собственным гидропероксидом окисление порошка и тонкой пленки ПШГД в присутствии бисалкофена БП характеризуется теми же зависимостями, что и в растворе:  $\tau \sim [InH]_0^{-1}$ ,  $\nu \sim [InH]_0^{-1}$ .

Общие выражения для  $k_7/k_2$  и  $k_7/\sqrt{k_6}$  бисалкофена БП в интервале температур 343–363 К имеют вид:

для раствора	$k_7/k_2 = 4,1 \cdot 10^{10} \exp(-57,3 \pm 3,6/RT)$	
	$k_7/\sqrt{k_6} = 5,6 \cdot 10^{11} \exp(-72,8 \pm 6,4/RT)$	(л/(моль·с)) <sup>1/2</sup>
для порошка	$k_7/k_2 = 6,9 \cdot 10^{19} \exp(-116,5 \pm 4,2/RT)$	
	$k_7/\sqrt{k_6} = 3,1 \cdot 10^{19} \exp(-126,1 \pm 5,6/RT)$	(кг/(моль·с)) <sup>1/2</sup>



для пленки  $k_7/k_2 = 1,1 \cdot 10^{11} \exp(-58,8 \pm 4,3/RT)$   
 $k_7/\sqrt{k_6} = 2,9 \cdot 10^{14} \exp(-90,4 \pm 2,5/RT)$  (кг/(моль·с))<sup>1/2</sup>

Значения параметров эффективности для бисалкофена БП при окислении в растворе и в твердой фазе являются величинами одного порядка, следовательно, механизм действия фенольных антиоксидантов мало зависит от агрегатного состояния олигомера.

Следует отметить, что энергия активации (E) и предэкспоненциальный множитель (A) параметров эффективности бисалкофена БП в порошке ПЦГД значительно выше, чем в растворе, т.е. наблюдается характерный для твердой фазы компенсационный эффект. По молекулярной подвижности тонкопленочное состояние занимает некоторое промежуточное положение и, это, вероятно, проявляется в величине E и A.

Неожиданные результаты были получены при использовании в качестве ингибитора I,2-бис(4'-диметиламинофенил)-I,2-дифталоилэтана (Ф<sub>N</sub>Ф<sub>N</sub>), очень эффективного в реакции окисления циклогексена. Окисление циклогексена ингибирует радикал Ф<sub>N</sub><sup>•</sup>, образующийся при термическом распаде Ф<sub>N</sub>Ф<sub>N</sub> (Ф<sub>N</sub><sup>•</sup> + PO<sub>2</sub><sup>•</sup>(P<sup>•</sup>)).

Окисление раствора и порошка ПЦГД с добавками Ф<sub>N</sub>Ф<sub>N</sub> характеризуется отсутствием индукционного периода и стадии автоускорения. Более того, скорость "ингибированного" окисления оказалась выше, чем при автоокислении ПЦГД. Это позволяет предположить, что окисление ПЦГД в присутствии Ф<sub>N</sub>Ф<sub>N</sub> протекает как процесс со смешанным иницированием за счет POOH и Ф<sub>N</sub>Ф<sub>N</sub>, о чем свидетельствуют линейные зависимости w<sub>0</sub> от  $\sqrt{w_1}$  и w<sub>1</sub> от [Ф<sub>N</sub>Ф<sub>N</sub>].

Для объяснения иницирующего действия Ф<sub>N</sub>Ф<sub>N</sub> при окислении ПЦГД можно предположить его участие в реакции выроджденного разветвления цепей (Ф<sub>N</sub>Ф<sub>N</sub> + POOH → радикалы).

Анализ полученных результатов позволил выбрать для стабилизации технологических растворов ПЦГД мало токсичный, нелетучий, неокрашивающий термо- и светостабилизатор - бисалкофен БП. Стабилизатор вводился в количестве 5,9 · 10<sup>-5</sup> моль/г ПЦГД в растворе метанола на стадии выделения олигомера после окончания реакции полимеризации. Раствор ПЦГД (10%-ный) с [η]=0,24 дл/г в смеси толуол : п-ксилол (2:1) был испытан на устойчивость к окислительному старению при комнатной температуре, для чего периодически определяли его характеристическую вязкость и растворимость. Через 4 месяца хранения [η] не изменялась по сравнению с исходной, потери растворимости также не обнаружено.

Были проведены фотолитографические испытания резистивных плен-



нок на основе ПЦГД. Пленку фоторезиста формировали на свежоокисленных кремниевых пластинах центрифугированием 10%-ного раствора ПЦГД, содержащего в качестве светочувствительной добавки 2,6-ди(4-азидобензаль)-4-метилциклогексанон (5% от веса ПЦГД). После экспонирования лампой ДРШ-500 через шаблон с размерами элементов от 1 до 40 мкм, проявления и задубливания резист имел разрешающую способность 1,35 мкм и кислотопроницаемость 0,047 проколов/мм<sup>2</sup>.

Добавки бисацкофена БП не оказывают влияния на качество и разрешающую способность фоторезиста на основе ПЦГД.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что окисление ПЦГД в конденсированной фазе (раствор, порошок, полученный из раствора пленка субмикронной толщины) представляет собой свободно-радикальный процесс с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом кинетических цепей.

Определены количественные параметры элементарных стадий реакции. Показано, что окисляемость ( $k_2/\sqrt{k_6}$ ) ПЦГД в порошке значительно ниже, чем в растворе и в тонкопленочном состоянии. Обнаружена взаимосвязь между молекулярной динамикой ПЦГД в различных агрегатных состояниях и кинетическими параметрами окисления.

2. Показано, что на начальных стадиях реакции основным продуктом окисления ПЦГД является гидропероксид (РООН). Распад РООН протекает по бимолекулярной реакции с олигомером.

Инициирование кинетических цепей при автоокислении ПЦГД в конденсированной фазе происходит за счет собственного гидропероксида. Агрегатное состояние ПЦГД практически не влияет на величину константы скорости инициирования РООН.

3. Установлено, что наряду с гидропероксидом при окислении ПЦГД образуются кислоты, оксид и диоксид углерода, нерастворимая гель-фракция.

Показано, что доля процессов деструкции и структурирования в окисляющемся ПЦГД зависит от условий реакции (температуры, газовой среды, наличия низкомолекулярных инициаторов и ингибиторов).

Установлено, что структурные превращения ПЦГД обусловлены реакциями пероксидных радикалов.

4. Определены кинетические параметры окисления порошка ПЦГД в присутствии низкомолекулярных инициаторов - ДАК и ПЛ. Установлено, что в отличие от раствора инициированное окисление

порошка и тонкой пленки ПЦГД представляет собой диффузионно-контролируемый процесс, скорость которого зависит от диффузионной подвижности низкомолекулярных радикалов в матрице ПЦГД.

Обнаружено наличие цепного индуцированного распада гидропероксида ПЦГД в присутствии ДАК.

5. Показано, что при термическом вакуумном напылении ПЦГД формируются тонкие аморфные пленки, морфология которых зависит от температуры подложки при конденсации. Установлено, что термонапыленные пленки формируются из олигомерных продуктов деструкции ПЦГД с молекулярной массой 500.

При окислении термонапыленных пленок соблюдаются те же зависимости, что в растворе и в порошке олигомера.

6. Обнаружено аномальное действие 1,2-бис(4'-диметиламинофенил)-1,2-дифталоилэтана, ускоряющего окисление ПЦГД и увеличивающего скорость распада его гидропероксида.

7. Определены количественные параметры эффективности ( $k_7/k_2$  и  $k_7/\sqrt{k_6}$ ) ряда моно- и бисфенолов в реакции окисления ПЦГД в растворе. Показано, что значения  $k_7/k_2$  для бисалкофена Б1 при окислении ПЦГД в растворе и в твердой фазе являются величинами одного порядка, следовательно, механизм действия фенольных антиоксидантов мало зависит от агрегатного состояния олигомера.

Установлено, что бисалкофен Б1 позволяет длительное время сохранять технологические растворы ПЦГД без ухудшения качества и снижения разрешающей способности полученного на их основе фоторезиста.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Чапланова Ж.Д., Ерофеев Б.В., Валендо А.Я., Радкевич С.Б. Стабилизация растворов полициклогексадиена добавками антиоксидантов // Вестн АН БССР. Сер. хім. н. - 1982. - № 6. - С. 49-52.
2. Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е., Мишкевич Н.И. Кинетические закономерности образования и распада гидропероксидных групп в полициклогексадиене // Тез. докл. УШ Всес. конференции по химии органических пероксидов, Ленинград, 9-11 октября 1965. - С. 32-33.
3. Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е. Кинетика окисления твердого полициклогексадиена // Доклады АН БССР. - 1986. - Т. 30, № 1. - С. 66-69.
4. Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е. Кинетические за-

- кономерности образования и распада гидропероксидных групп полициклогексадиена // Доклады АН БССР. - 1986. - Т. 30, № 10. - С. 935-937.
5. Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е. Иницированное окисление полициклогексадиена в твердой фазе // Высокомолек. соед. Б. 1987. - Т. 29, № 1. - С. 35-39.
6. Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е. Кинетические закономерности окисления полициклогексадиена в присутствии пероксида лауроила // Высокомолек. соед. Б. 1987. - Т. 29, № 12. - С. 939-943.
7. Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е. Термоокислительные превращения полициклогексадиена в растворе // Доклады АН БССР. - 1989. - Т. 33, № 2. - С. 147-150.
8. Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е. Аномальное действие 1,2-бис(4'-диметиламинофенил)-1,2-дифталоилэтана в реакции жидкофазного окисления полициклогексадиена // Тез. докл. Всес. конференции "Кинетика радикальных жидкофазных реакций", Ярославль, 12-15 июня 1989. - С. 124.
9. Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е. Влияние замещенных фенолов на термоокислительное старение полициклогексадиена // Тез. докл. Уш конференции по старению и стабилизации полимеров, Душанбе, 10-13 октября 1989. - С. 49.
10. Агабеков В.Е., Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И. Особенности окислительного превращения полициклогексадиена в тонких пленках // Тез. докл. Уш конференции по старению и стабилизации полимеров, Душанбе, 10-13 октября 1989. - С. 49.
11. Агабеков В.Е., Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И. Термоокислительные превращения полициклогексадиена в твердой фазе и в растворе // Вестн АН БССР. Сер. хИм. н. - 1989. - № 2. - С. 93-100.
12. Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е. Влияние ингибиторов на термоокислительные превращения полициклогексадиена // Вестн АН БССР. Сер. хИм. н. - 1990. - № 1. - С. 43-48.
13. Chaplanova Zh.D., Gudimenko Yu.I., Agabekov V.E., Ivko A.A. Peculiarities in formation and structure of thin Polycyclohexadiene films // Book of abstracts 33rd IUPAC Congress, Budapest, 17-22 August, 1991. - P. 255.
14. Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е. Особенности окисления тонких пленок полициклогексадиена // Доклады АН БССР. - 1991. - Т. 35, № 12. - С. 1069-1072.

15. Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е., Ивко А.А. Особенности формирования и структура термонапыленных пленок полициклогексадиена // Тез. докл. Всес. научн.-технич. конференции "Физика и технология тонкопленочных систем", Ташкент, 16-18 сентября 1991. - С. 52-53.
16. Agabekov V.E., Chaplanova Zh.D., Gudimenko Yu.I. Thermal and Oxidative Transformations of Polycyclohexadiene in the Solid Phase and Solution // Intern. J. Polymeric Mater. - 1990. - Vol. 13. - P. 199-209.
17. Чапланова Ж.Д., Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е., Котов Е.В. Кинетика и механизм окислительных превращений полициклогексадиена в тонкопленочном состоянии // Тез. докл. XI Всес. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле, Минск, 23-26 июня 1992. - С. 52-53.
18. Agabekov V.E., Chaplanova Zh.D., Gudimenko Yu.I. Thermal and oxidative transformations of Polycyclohexadiene in different structure and phase states // Book of abstracts Intern. Conference on Regulation of Polymeric Materials stability, Moscow, October 12-15, 1992. - P. 24-25.
19. А.с. 1545881, СССР. Способ изготовления фотоприемника инфракрасного диапазона / Кузнецов Ф.К., Корень Н.Н., Резников И.В., Гудименко Ю.И., Чапланова Ж.Д. (не опубликовано).

Сопредседатель

Подписано в печать 06.07.93.

Бумага типографская № 1

Усл. печ. л. 1,5

Тираж 100

Зак. 121.

Формат 60x84,1/16.

Печать офсетная.

Учет. мед. л. 1,39

Бесплатно.

---

Отпечатано на ротарипите ЦНБ АН Б. 220601, Минск, ул. Сурганова, 15.



**AB 36.497**