

поэтому, что присутствующие в исследуемом растворе ионы не могут конкурировать с углекислым газом за $\bar{e}_{aq}$, константа скорости захвата электрона которым, согласно [7], равна $2,1 \cdot 10^{12}$ моль⁻¹·с⁻¹.

Введенные в полярную жидкость ионы нарушают структуру растворителя на больших расстояниях вокруг ионов [8]. В водных и водно-спиртовых растворах галоидов щелочных металлов проявляется конкуренция двух эффектов [9]:

а) разрушения структуры воды ионами, особенно сильного при низких температурах и больших аннионах ($F^- < Cl^- < Br^- < I^-$) и образования гидратированных комплексов Me^+ ;

б) уменьшения ориентации молекул воды во вторичном гидратном слое в ряду от Li^+ к Cs^+ .

Однако несмотря на то, что Li^+ является структурообразующим агентом (положительная гидратация), Na^+ относительно нейтральным (смена положительной гидратации на отрицательную наступает при 26,5° С), а Cs^+ структуроразрушающим (отрицательная гидратация), они все могут размещаться в каркасе структуры воды [3, 10], вызывая тем самым разрыв водородных связей и перестройку первичной структуры.

Можно высказать предположение, что перестройка структуры изменяет условия ухода электронов от материнского иона и тем самым уменьшает радиационный выход $\bar{e}_{aq}$, а следовательно, и гликолевой кислоты. Из приведенных в таблице данных следует, что около 45% образующейся в области максимума кислоты связано с особенностями структуры воды.

Некоторые различия в выходах остальных продуктов радиолитиза в зависимости от вида соли объясняются, видимо, индивидуальными свойствами соответствующих ионов и их влиянием на вторичные процессы радиолитиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капустин И. А., Гергалов В. И., Жигунов И. С. и др.—Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 252.
2. Петряев Е. П., Капустин И. А.—Вестн. Белорусского ун-та, Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1, с. 9—12, 69—71.
3. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов.—М., 1957.
4. Baxendale J. H., Fielden E. M., Keene J. P.—Proc. Roy Soc., 1965, v. A 286, p. 320.
5. Baxendale J. H., Dixon R. S.—Z. für Phys. Chem., 1964, B. 43, S. 161.
6. Anbar M.—Advances in Chemistry Series, 1965, v. 50, p. 55.
7. Яковлев Б. С. Сессия по вопросам радиационно-химических превращений органических соединений. Тезисы.—Минск, 1972.
8. Сб.: Современные аспекты электрохимии. Под ред. Д. Бокриса, Б. Конуэя.—М., 1967.
9. Машовец В. П., Барон И. М., Щерба М. У.—Ж. прикладной химии, 1971, т. 44, с. 1981.
10. Лященко А. К.—Ж. структурной химии, 1970, т. 2, с. 138.

Поступила в редакцию
21.02.79.

Кафедра радиационной химии
и химической технологии

УДК 621.382.8+541(64+127)

М. П. ГИЛЕВИЧ, Т. И. ТОРГОНСКАЯ,
С. Н. ТИКАВАЯ, А. В. ТКАЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ПЛЕНКАХ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ РЕЗИСТОВ

Облучение электронами вызывает сшивание макромолекул в полисилоксановой пленке. Такие слои могут быть использованы в качестве негативных электронных резистов для получения структур с субмикронными размерами [1, 2]. Полисилоксановые пленки представляют интерес

не только как химически устойчивые электронные резисты, но и как материал, который при термоокислении превращается в двуокись кремния, локальные участки которой могут быть использованы в последующих технологических операциях.

Вместе с тем еще недостаточно изучена зависимость электронной чувствительности силоксановых пленок от соотношения различных органических групп в обрамлении макромолекул полимера и процессы, происходящие при облучении электронами и термообработке.

В настоящей работе исследовалось влияние электронного облучения, термоокисления и некоторых добавок на процесс сшивания полисилоксанов различного состава.

В качестве одного из параметров процесса сшивания была выбрана минимальная доза облучения ускоренными электронами ($\text{К} \cdot \text{см}^{-2}$). Минимальная доза облучения характеризует критические условия, приводящие к структурным изменениям в пленке, в результате которых полимер становится нерастворимым в проявителе, т. е. в растворителе несшитых молекул исходного полимера. Резкое снижение растворимости линейноцепных полимеров наблюдается при образовании поперечных связей в среднем по одной на макромолекулу полимера [3]. Проявление проводилось в изопропиловом спирте.

Для исследования были синтезированы четыре образца полисилоксановых смол со следующим соотношением метильных и винильных групп:

Полимер	1	2	3	4
Отношение количества групп:				
метильных/винильных	ПВС	1 : 10	1 : 5	1 : 3

Поливинилсилоксан (ПВС) — полимер 1 получали путем гидролиза винилтрихлорсилана (ВТХС) в диэтиловом эфире по методике, описанной в работе [3]. Сополимеры 2—4 получены по аналогичной методике из ВТХС и диметилдихлорсилана (ДМДХС). При гидролизе ВТХС и ДМДХС, взятых в различных соотношениях, образуются одновременно винилтригидрооксисилан и диметилдигидрооксисилан, которые вступают в реакцию поликонденсации в присутствии гидроксида аммония с образованием статистических сополимеров. Из полученных образцов смол были приготовлены 8%-ные растворы в изопропиловом спирте, которые использовались для получения пленок. Пленки наносили методом центрифугирования на тщательно очищенные полированные кремниевые подложки. Высушенные в вакууме при комнатной температуре пленки толщиной около 0,2 мкм облучали пучком электронов с ускоряющим напряжением 40 кВ при постоянной плотности тока эмиссии $1 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Окисление полимера проводилось в вакуумной установке в изотермических условиях при давлении кислорода $\sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ Н/м}^2$ в течение 30 мин.

Изменение структуры образцов полисилоксанов после облучения электронами и термоокисления контролировалось методом ИК спектроскопии. ИК спектры пленок снимались в области $3800\text{—}600 \text{ см}^{-1}$ на спектрометре UR-20. Исследована растворимость пленок в травителях, наиболее распространенных в фотолитографии.

Результаты и их обсуждение

Минимальная доза облучения для образцов пленок различного состава, как следует из приведенных ниже данных, уменьшается с увеличением относительного содержания метильных групп в сополимере:

Пленка полимера	1	2	3	4
Минимальная доза $Q \cdot 10^4$, $\text{К} \cdot \text{см}^{-2}$	10,7	9,5	6,9	5,8

Дальнейшее увеличение содержания метильных групп приводит к

повышению липкости сополимера, что затрудняет работу с ним, исследования поэтому проводили с полимерами составов 1—4.

Существенным фактором, влияющим на увеличение чувствительности метил-винильных сополимеров, является увеличение степени полимеризации при введении в ПВС метильных групп [2]. Однако не менее важно и то, что в сополимерах содержатся боковые метильные группы, которые позволяют добиться более высоких скоростей роста поперечных связей при облучении [4].

Скорость роста поперечных связей может быть изменена в присутствии активных добавок, в качестве которых были опробованы хлорокись фосфора, ацетат свинца, перекись бензонла и оксид бора. Влияние различных добавок на чувствительность полимера видно из следующей зависимости:

Состав пленки	Минимальная доза, $Q \cdot 10^4, \text{ К} \cdot \text{см}^{-2}$
Полимер 3	6,9
Полимер 3, хлорокись фосфора	1,7
Полимер 3, ацетат свинца	3,0
Полимер 3, перекись бензонла	3,4
Полимер 3, оксид бора	8,3

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее существенное влияние оказывает хлорокись фосфора. Считают [5], что фосфор способствует гетеролитическому расщеплению силоксановой связи, которое осуществляется через шестичленные циклические переходные комплексы, и приводит к дополнительному сшиванию слоя полимера.

Сшиванию полимера способствует также присутствие в пленке ацетата свинца, а также радикального инициатора — перекиси бензонла. Это указывает на то, что при облучении электронами вероятным механизмом сшивания полисилоксана является радикальный.

Как отмечается в работе [5], борный ангидрид не реагирует с силоксанами, но, возможно, взаимодействует с образующимися при облучении радикалами, чем можно объяснить небольшое ингибирование сшивания полимера.

При использовании полисилоксанов в качестве электронных резистов представляло интерес выяснить поведение их при действии различных травителей. Оказалось, что пленки всех изученных составов полимеров, облученные пучком ускоренных электронов, устойчивы в буферном травителе для двуокиси кремния, причем толщина их не уменьшается при действии раствора в течение 30 мин. В плавиковой кислоте (49%) они медленно растворяются, а в растворах серной кислоты пленки полностью удаляются в течение 1 мин. Пленки полисилоксанов имеют хорошую адгезию к кремниевой подложке, не вспучиваются в растворах кислот, кроме серной. Эти свойства могут быть объяснены, если учесть, что атомы кислорода, содержащиеся в силоксанах, образуют сильные кремний-кислородные связи на поверхности раздела между пленкой и подложкой.

Для исследования изменений, происходящих в структуре пленок ПВС и сополимеров при облучении их электронами и термоокислении, были записаны ИК спектры. На рис. 1 приведены ИК спектры пленок исходного поливинилсилоксана и продуктов облучения его электронами. В ИК спектре необлученной пленки ПВС (см. рис. 1, линия 1) наблюдаются полосы поглощения с частотами 975 и 1410 см^{-1} , отвечающие соответственно неплоским деформационным колебаниям метиленовой группы и плоским деформационным колебаниям протонов винильной группы [6]. Полоса с максимумом при 1605 см^{-1} относится к валентным колебаниям несопряженной двойной $\text{C}=\text{C}$ связи. Две полосы поглощения с частотами 770 и 1280 см^{-1} отнесены соответственно к валентным и деформа-

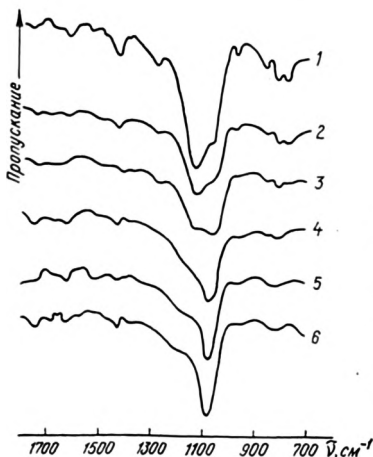
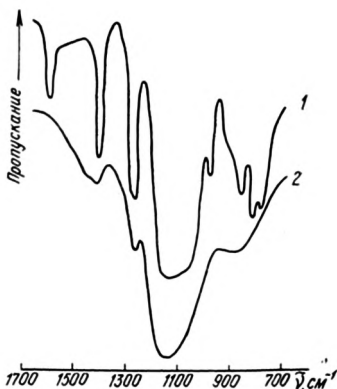
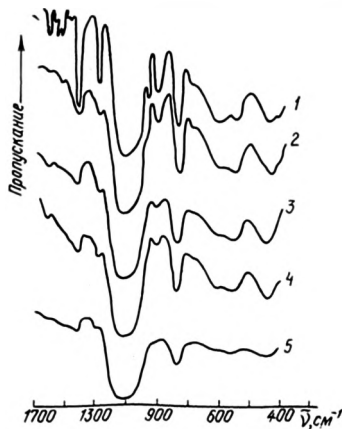


Рис. 1. ИК спектры: 1 — поливинилсилоксан. Продукты облучения ПВС дозой: 2 — $1 \cdot 10^{-5}$; 3 — $3 \cdot 10^{-5}$; 4 — $6 \cdot 10^{-5}$; 5 — $3 \cdot 10^{-4} \text{ К} \cdot \text{см}^{-2}$

Рис. 2. ИК спектры: 1 — сополимер 3; 2 — продукт облучения сополимера дозой $3 \cdot 10^{-4} \text{ К} \cdot \text{см}^{-2}$

Рис. 3. ИК спектры пленок: 1 — сополимер 4; 2 — продукты окисления сополимера 4 при 100°C ; 3 — 200°C ; 4 — 300°C ; 5 — 500°C и 6 — при 700°C

ционными колебаниям метильных групп, связанных с атомами кремния [1].

Поглощению Si—OH группы соответствует полоса с максимумом при 900 см^{-1} . Широкая полоса в области $1000\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$ является следствием двойного поглощения (1130 и 1045 см^{-1}) и относится к асимметричным валентным колебаниям дисилоксановой связи. Причем вторая из них указывает на строение пространственно сшитых структур [7].

Примерно такая же картина сохраняется и в спектрах пленок сополимеров 2—4, не подвергнутых облучению. Отличие состоит в том, что в ИК спектрах сополимеров отсутствует полоса с частотой 900 см^{-1} и имеются полосы с частотой 810 и 860 см^{-1} , характеризующие валентные колебания метильных групп. На рис. 2 приведены ИК спектры сополимера 3 и продукта его облучения в течение 40 с. Как видно из рис. 1 и 2, облучение исследуемых полимеров пучком ускоренных электронов приводит к снижению интенсивности полос поглощения с частотами 900 ,

1280, 1410 и 1605 см^{-1} и практически к полному исчезновению полос, соответствующих валентным колебаниям метильных групп (см. рис. 2, линия 2) и неплюским деформационным колебаниям метиленовой группы. Это свидетельствует о том, что при облучении происходит разрыв связей $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{C}$ в боковых группах полимера и сшивание силоксановых цепей. В газовой фазе в аналогичных условиях был обнаружен водород и метан [2].

При больших дозах облучения полностью исчезают полосы, соответствующие гидроксильной и метиленовой группам. Значительно уменьшается интенсивность полосы силоксановых связей наряду с увеличением ее ширины, что может быть связано не только с изменением обрамления макромолекул, но и с изменением длины цепи силоксановых связей.

ИК спектры образцов пленок сополимера, подвергнутых термическому окислению при различных температурах, представлены на рис. 3, из которого видно, что начиная уже со 100°C наблюдается заметное уменьшение интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям метильных групп, вплоть до полного исчезновения их при 500°C . Такое изменение можно, во-видимому, объяснить окислением метильных групп кислородом, а при более высоких температурах и процессами деструкции полимера.

В области поглощения кремнекислородных связей с ростом температуры наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1130 см^{-1} вплоть до ее исчезновения и возрастание интенсивности полосы поглощения пространственно-сшитых структур (1045 см^{-1}) со смещением ее в коротковолновую область.

ЛИТЕРАТУРА

1. Roberts E. D.— J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, № 12, p. 1716.
2. Dubois G. C., Gazard M.— Revue Technique Thompson CSF, 1973, v. 5, № 4, p. 841.
3. Wagner G. H., Bailey D. L., Pines A. N., Dunham M. L.— Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, p. 367.
4. Воронков М. Г. и др. Силоксановая связь.— Новосибирск, 1976.
5. Воронков М. Г. Гетеролитические реакции расщепления силоксановых связей.— Л., 1961.
6. Белаи Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул.— М., 1971, с. 41.
7. Осипчик В. С., Акутин М. С., Лебедева Е. Д.— Пластические массы, 1973, № 9, с. 13.

Поступила в редакцию
31.03.79.

Кафедра физической химии

УДК 547.288.2

И. Г. ТИЩЕНКО, Г. И. ПОЛОЗОВ, А. Ф. АБРАМОВ

РЕАКЦИЯ α -ЭПОКСИЕНАМИНОВ С СУЛЬФЕНОМ

Ранее [1] нами синтезированы α -эпоксинамины, наличие в структуре которых эпоксидного и аминного фрагмента открывает широкие возможности применения их в синтезе полифункциональных органических соединений.

Реакция циклических энаминов с сульфеном впервые изучена Сторком и Боровицем [2, 3], получившими аминотетрандиоксиды с препаративными выходами. Дальнейшее изучение их отражено в работах [4—7], а с производными сульфена в [8, 9].

В настоящем сообщении изучена реакция α -эпоксинаминов (I) с метансульфохлоридом в присутствии триэтиламина как акцептора протонов. При действии метансульфохлорида на эфирный раствор (I) в присутствии триэтиламина вследствие региоспецифичного присоединения сульфена к аминному фрагменту образуются эпоксинаминотетан-