

Józef ŚWIĄTEK *, Halina KURCZEWSKA **

Cienkie warstwy polimerowe.

Część I — Otrzymywanie cienkich warstw polimerowych metodą wyładowania jarzeniowego

STRESZCZENIE

Omówiono metody otrzymywania cienkich warstw substancji ze szczególnym uwzględnieniem metody wyładowania jarzeniowego w parach monomeru. Opisano również aparaturę do otrzymywania cienkich warstw tą metodą. Przedyskutowano wpływ takich parametrów, jak ciśnienie par monomeru, czas trwania wyładowania oraz gęstość prądu wyładowania na jakość uzyskiwanych warstw polistyrenu.

1. Wstęp

Obserwując wzrastające w przemyśle elektronicznym tendencje można sądzić, że cienkie filmy z materiałów półprzewodnikowych i izolujących zarówno organicznych, jak i nieorganicznych zaczną w niedalekiej przyszłości odgrywać ważną rolę w produkcji elementów elektronicznych. Na szczególną uwagę zasługują niewątpliwie warstwy z wielko-cząsteczkowych dielektryków organicznych. Niskie przewodnictwo elektryczne i mały współczynnik stratności dielektrycznej, jakie wykazują polimery, czynią je szczególnie użytecznymi jako izolatory w kondensatorach cienkowarstwowych, dielektryki międzypolłączeniowe, czy też materiały służące do hermetyzacji cienkowarstwowych obwodów w mikroelektronice.

Eksperymenty dowiodły, że zarówno fizyczne, jak i chemiczne własności cienkich filmów polimerowych zależą w dużej mierze od sposobu i warunków, w jakich są otrzymywane. Wpływ ten jest obecnie przedmiotem szczegółowych badań zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych. O jego roli świadczy fakt, że z tego samego substratu (np. pary

* Instytut Fizyki Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie

** Instytut Fizyki Politechniki Łódzkiej

oleju silikonowego) otrzymano zarówno doskonale izolatory o rezystywności większej niż $16^{16} \Omega \cdot \text{m}$ przy niskich napięciach [1], jak i filmy o dobrej konduktancji [2]. Podobnie przedstawia się zagadnienie dotyczące szybkości osadzania się filmu na podłożu. Okazuje się, że zależy ona od materiału podłoża, warunków termicznych eksperymentu a także od sposobu otrzymywania folii. Wpływ podłoża na szybkość osadzania się filmu badał P. White [3], który wykazał, że nie jest obojętne, czy warstwy polimeru osadzają się na powierzchni metalicznej, czy też na wcześniej powstałej folii polimerowej. Stwierdził, że już po czasie $1 \cdot 10^{-2} \text{s}$ od chwili rozpoczęcia eksperymentu na podkładce metalowej wytwarza się monomolekularna warstwa polimeru. Dalsze warstwy formują się już na polimerze i szybkość osadzania jest stała, różna od szybkości osadzania się pierwszej warstwy. Tłumaczy się to różnym stopniem powiązania zaadsorbowanego gazu z materiałem podłoża i w konsekwencji z różnym rozkładem elektronów w adsorbowanych molekułach. Te pierwsze cząsteczki są w takim stanie energetycznym, z którego łatwo mogą wchodzić w reakcję łańcuchową i tworzyć łańcuchy polimeru. Większość danych eksperymentalnych i teoretycznych dotyczy dalszego wzrostu polimeru przy pominięciu początkowego stadium, a problem poruszony przez White'a jest wspólny dla wszystkich metod otrzymywania cienkich warstw polimerów.

2. Metody otrzymywania cienkich warstw polimerowych

2.1. Osadzanie substancji wielkocząsteczkowych przez rozpylanie w próżni

Naparowywanie w próżni jest najbardziej bezpośrednią metodą, szeroko stosowaną do otrzymywania cienkich warstw ze związków niskocząsteczkowych. Jest ona względnie wydajna w przypadku polimerów o niskim ciężarze cząsteczkowym, gdyż wówczas temperatura przejścia w stan pary jest jeszcze niższa od temperatury degradacji polimeru. Tą metodą P. White [4] uzyskał warstwy polietylenu o grubościach od 900 do 2500 Å. Przez odparowanie kawałków folii otrzymał filmy o stałej dielektrycznej 2,02 i tangensie kąta stratności dielektrycznej $15 \cdot 10^{-3}$.

W sposób analogiczny Davis [5] i Le May naparowali nylon i teflon. W przypadku teflonu okazało się, że warstwy o dobrej przyczepności do podłoża można otrzymać jedynie w atmosferze wodoru. W omawianych przypadkach podkładka spełniała bierną rolę. Gregor [6] próbował uaktywnić podłoże przez bombardowanie wiązką elektronów, wytwarzając w ten sposób niespreparowane elektrony lub jony. Podkładka spełniała rolę inicjatora polimeryzacji.

Ze względów wspomnianych wyżej metoda ta ma ograniczony zakres stosowalności i wykorzystywana jest tylko w szczególnych przypadkach.

2.2. Otrzymywanie cienkich warstw przez pirolizę monomeru

Metodę tę stosowali Erreld i Szwarc [7] w celu otrzymania filmów o dobrych własnościach dielektrycznych. Wykorzystywali dwu-p-ksylen pirolizowany w temperaturze 853÷893 K. Ogrzany strumień gazu natrafiał na powierzchnię podkładki utrzymanej w temperaturze pokojowej. Metoda ta stosowana jest dość szeroko do wytworzenia filmów nieorganicznych [7], lecz bardzo rzadko do osadzania filmów polimerów organicznych. Przyczyna jest prawdopodobnie związana z wysoką temperaturą pirolizy, co spowodować może zwęglenie filmu, a tym samym pogorszenie jego własności izolujących.

2.3. Otrzymywanie cienkich warstw polimerów przez fotolizę monomeru

O wiele częściej, od wymienionych w p. 2.1. i 2.2. metod, stosowane są do otrzymywania cienkich warstw polimerowych reakcje fotolizy.

Osadzanie się filmów polimerowych na ściankach klosza próżniowego zawierającego pary metakrylanu metylu zostało po raz pierwszy zastosowane w 1937 r. przez Melville'a [8]. Po gruntownych badaniach doszedł on do wniosku, że monomer w fazie gazowej został pobudzony przez światło, prowadzące do addycyjnej polimeryzacji winylowej, w wyniku której osadzał się polimer z fazy gazowej. Melville nie wyjaśnił dokładnie zachodzących procesów. Dopiero w około 20 lat później White [9, 10] wykorzystał to zjawisko do otrzymywania warstw polibutadienu o grubościach 500—600 Å oraz wyjaśnił procesy prowadzące do powstania warstwy polimeru. Fotolizę licznych związków, np. metakrylanu metylu, akroleiny, dwuwinylobenzenu itp. badali także Gregor i Mc Gee [11, 12]. Otrzymując polimery o własnościach podobnych do własności polimeru uzyskiwanego metodami konwencjonalnymi. Związane jest to z energią fotonów, wystarczającą do wzbudzenia stanu elektronowego cząsteczki, dzięki czemu może zachodzić polimeryzacja wolnorodnikowa. Filmy otrzymane przez fotolizę mają na ogół stabilność termiczną większą od polimeru wytworzonego metodami konwencjonalnymi, co świadczy o sieciowaniu polimeru. Innym dowodem na sieciowanie przez grupy aldehydowe są widma absorbcyjne w podczerwieni uzyskane dla poliakroleiny z nitrobutanem [13, 14].

Szybkość polimeryzacji nie jest zbyt wysoka. Można ją podnieść przez obniżenie temperatury podkładki, przy jednoczesnym podwyższe-

niu temperatury monomeru [12] oraz przez zwiększenie ciśnienia par monomeru. Wzrost szybkości osadzania się filmu obserwuje się do ciśnień rzędu kilku mm Hg. Przy dalszym wzroście ciśnienia szybkość osadzania się warstwy jest już stała.

2.4. Metoda otrzymywania cienkich filmów polimerowych przez bombardowanie wiązką elektronów

W wielu eksperymentach zaobserwowano, że części aparatury próżniowej, np. w mikroskopach elektronowych, narażonych na bombardowanie elektronami, pokrywają się cienkimi izolującymi warstwami polimerów. Holland zauważył, że szkło wygrzane w wysokiej próżni, otrzymanej przy pomocy olejowej pompy dyfuzyjnej z chłodzeniem wodnym, bardzo rzadko osiąga duży współczynnik tarcia czystej powierzchni. Okazało się, że wygrzane szkło pokryte było filmem, powstałym na skutek oddziaływania wiązki elektronów z parami oleju pochodzącego z pompy dyfuzyjnej, smaru próżniowego, gumy itp. Mechanizm powstawania filmów jest różny dla różnych substancji. Np. dla par oleju silikonowego w/g Christy'ego [1], Ennosa [15] i Poole'a [16] jest to wolnorodnikowa polimeryzacja cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni narażonej na bombardowanie elektronami. Molekuły pod wpływem elektronów łączą się w łańcuchy tworząc folię polimerową. Inny mechanizm polimeryzacji jest sugerowany w przypadku par butadienu [16a]. Pod wpływem wiązki elektronów wytwarzają się aktywne grupy, które mogą przenosić polimeryzację przez przyłączenie nieaktywnych molekuł monomeru. Adsorbowane cząsteczki monomeru mogą być uaktywnione przez elektrony rozwijające polimeryzację.

Omawiane zjawisko wykorzystuje się obecnie do wytwarzania w kontrolowany sposób folii izolacyjnej [17]. Z powodu doskonałych własności dielektrycznych szczególnie interesujące są silikonowe polimery organiczne, nad którymi przeprowadzono stosunkowo najwięcej eksperymentów dotyczących mechanizmu polimeryzacji pod wpływem wiązki elektronów, szybkości wzrostu filmów, wpływu warunków termicznych, próżni, gęstości prądu elektronowego na własności fizyczne i chemiczne [18÷27]. Dokładne badania szybkości polimeryzacji przeprowadził Christy [18], proponując fenomenologiczną teorię wyjaśnienia tego procesu.

W omawianej metodzie polimeryzacja zachodzi jedynie na tych częściach powierzchni, do których docierają pary monomeru oraz wiązka elektronów. Z tego też względu metoda może być wykorzystana do pokrycia polimerem określonych elementów powierzchni, a więc maskowania, co jest niezmiernie korzystne w mikroelektronice [28, 29]. W trakcie badań zaobserwowano, że rozkład potencjału na powierzchni bombardowanej wiązką elektronów nie jest jednorodny, co powoduje niejednorod-

ność grubości filmu. Trudność tę można pokonać [30] przez umieszczenie wszystkich metalicznych części aparatury na potencjale ziemi, lub na niewielkim potencjale dodatnim, którego wielkość zależy od ciśnienia cząsteczkowego par monomeru.

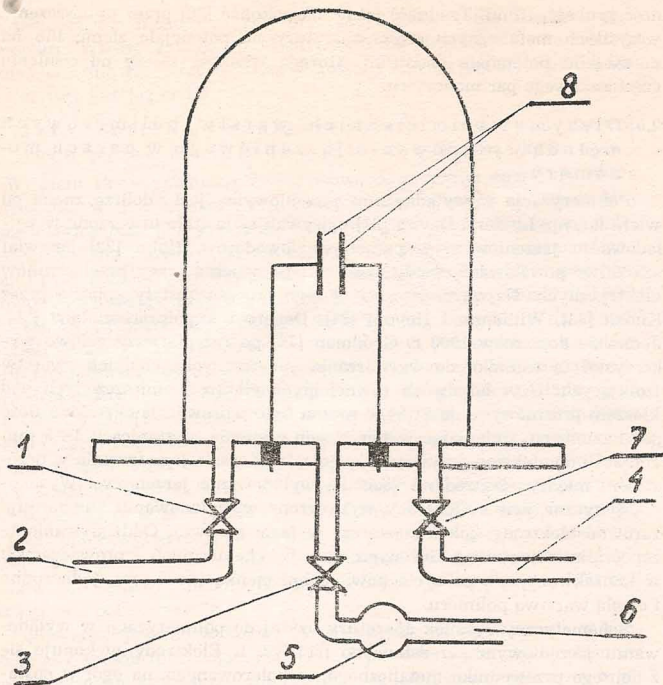
2.5. Otrzymywanie cienkich warstw polimerowych metodą wyładowania jarzeniowego w parach monomeru

Polimeryzacja w wyładowaniu jarzeniowym jest dobrze znana od wielu lat, np. Linder i Davies [31] opisywali ciała stałe utworzone w wyładowaniu jarzeniowym w parach węglowodorów, Holm [32] omawiał szkodliwe powstawanie osadu ciała stałego podczas pracy przełączników elektrycznych. Najważniejsze cechy tego procesu zostały opisane przez Knoxa [33], Williamsa i Hayesa [34], Denaro i współpracowników [35]. Jednakże dopiero w 1960 r. Goodman [36] po raz pierwszy celowo wykorzystał tę technikę do wytwarzania użytecznych cienkich warstw izolujących. Użył on dwóch równoległych elektrod umieszczonych pod kloszem próżniowym, do którego można było wprowadzić określoną ilość par monomeru, zmieniając w ten sposób ciśnienie w granicach 1–5 mm Hg. Jeśli do elektrod przyłożyć napięcie, to w czasie jego trwania w przestrzeni między elektrodami zachodzi wyładowanie jarzeniowe. Wysokoenergetyczne jony i elektrony wytworzone w wyładowaniu bombardują zarówno elektrody, jak i cząsteczki w fazie gazowej. Oddziaływania te zapoczątkowują szereg złożonych reakcji chemicznych, prowadzących w konsekwencji do pokrycia powierzchni cienką (do 5 μm), jednorodną i ciągłą warstwą polimeru.

Schematyczny rysunek aparatury użytej do polimeryzacji w wyładowaniu jarzeniowym przedstawiono na Rys. 1. Elektrody wykonuje się z dobrego przewodnika metalicznego, wypolerowanego, na ogół w postaci płaskich płytek umieszczonych w odległości kilku centymetrów od siebie. Temperaturę elektrod reguluje się najczęściej w granicach od 223 do 420 K.

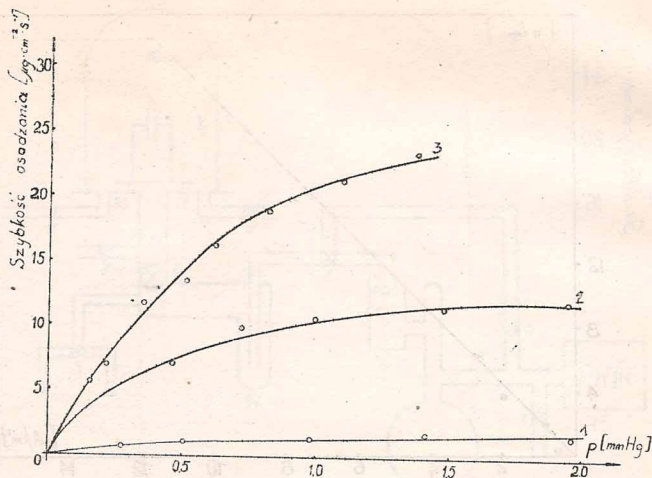
Do elektrod można przyłożyć zarówno napięcie stałe, jak i zmienne procesy zachodzące w obu przypadkach są identyczne, z tym, że lepsze rezultaty (bardziej jednorodne warstwy) otrzymuje się przy użyciu napięcia zmiennego. Po odpompowaniu klosza do ciśnienia rzędu 10^{-5} mm Hg z dozownika wpuszcza się określoną ilość par monomeru. Po przyłożeniu napięcia rozpoczyna się wyładowanie jarzeniowe. Zasadnicze cechy tego typu wyładowania opisywane były w całym szeregu, np. [33, 37]

Zalety wyładowania przeprowadzonego z wykorzystaniem zmiennego pola elektrycznego dyskutowali szczegółowo Williams i Hayes [34] uda-



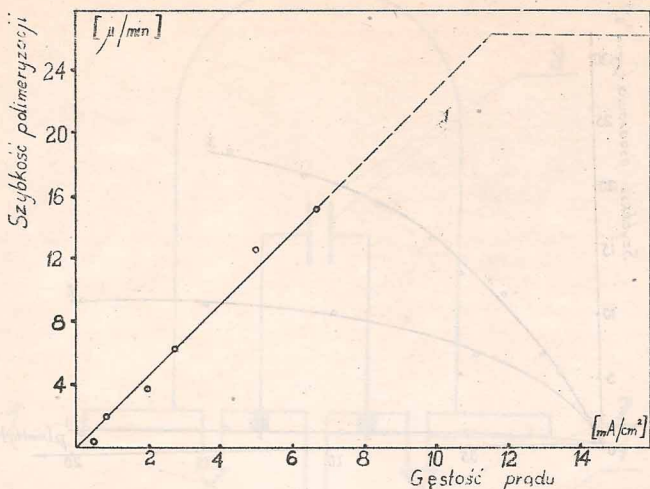
Rys. 1 Schemat części próżniowej układu do otrzymywania cienkich warstw polimerowych: 1, 3, 7 — krany próżniowe, 2 — wylot dozownika par, 4 — wylot manometru do pomiaru prężności par, 5 — pułapka par, 6 — wylot do pompy próżniowej, 7 — elektrody.

wadniająca, że warstwy jednorodne o dużej odporności na przebicie można uzyskać jedynie w polu elektrycznym o dużej częstotliwości, przy czym odporność warstwy polimeru na przebicie rośnie wraz ze wzrostem częstotliwości wyładowania. Stwierdzili oni także, że zwiększenie częstotliwości pozwala na stosowanie stosunkowo dużych gęstości prądów wyładowania bez ryzyka uszkodzenia warstwy. Wzrost częstotliwości powoduje mniejsze straty energii elektrycznej tzn. więcej energii uzyskuje gaz niż elektroda.



Rys. 2 Zależności szybkości osadzania się polimeru od prężności par monomeru dla różnych mocy wyładowania: 1 — $1,2 \text{ W cm}^{-2}$, 2 — $2,4 \text{ W cm}^{-2}$, 3 — $3,6 \text{ W cm}^{-2}$.

Maksimum energii otrzymują pary wówczas, gdy częstość źródła pola elektrycznego jest równa częstości zderzeń między elektronami a cząsteczkami par. Przy ciśnieniu 1 mm Hg częstość zderzeń wynosi 10^9 s^{-1} , co odpowiada częstości wyładowania około 160 MHz [35]. Oczywiście tak wysoka częstość wyładowania jest niezmiernie kłopotliwa w praktyce, dlatego też wybiera się wartości optymalne, na ogół rzędu $0,5 \div 2$ MHz. Przy częstości około 2 MHz [35] dodatnie jony nie mogą poruszać się już w kierunku pola elektrycznego i wykonują jedynie ruchy dzięki dyfuzji. Obojętne cząsteczki uzyskują energię poprzez niesprężyste zderzenia z elektronami, ulegając wzbudzeniu lub jonizacji. Rekombinacja elektronów z dodatnimi jonami powoduje wzrost stanów o wysokim stopniu wzbudzenia, z których mogą powstać obojętne cząsteczki lub, co jest bardziej prawdopodobne, rodniki. Trudno jest definitywnie stwierdzić, czy za reakcję polimeryzacji odpowiedzialne są jony, czy rodniki. Duża liczba zapuławianych w filmach rodników faworyzuje mechanizm wolnorodnikowy powstawania polimeru [35]. Jeżeli przyjmując wolnorodnikowy mechanizm polimeryzacji, można wyliczyć zależność



Rys. 3 Zależność szybkości polimeryzacji od gęstości prądu wyładowania przy ciśnieniu par monomeru $p=2\div 3$ mm Hg.

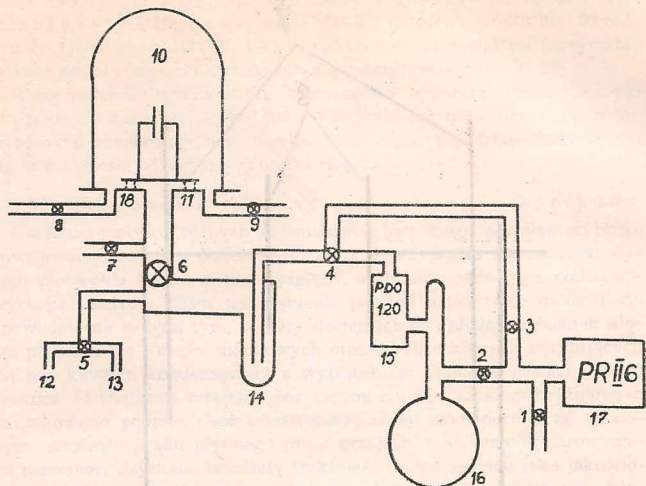
szybkości osadzania się polimeru od ciśnienia par monomeru oraz od gęstości prądu wyładowania [34, 35, 36, 38, 44, 45]. Na rysunkach 2 i 3 pokazano wpływ ciśnienia par monomeru i gęstości prądu na szybkość osadzania się filmu polimerowego.

3. Wyniki badań

3.1. Aparatura do otrzymywania cienkich warstw metodą wyładowania jarzeniowego

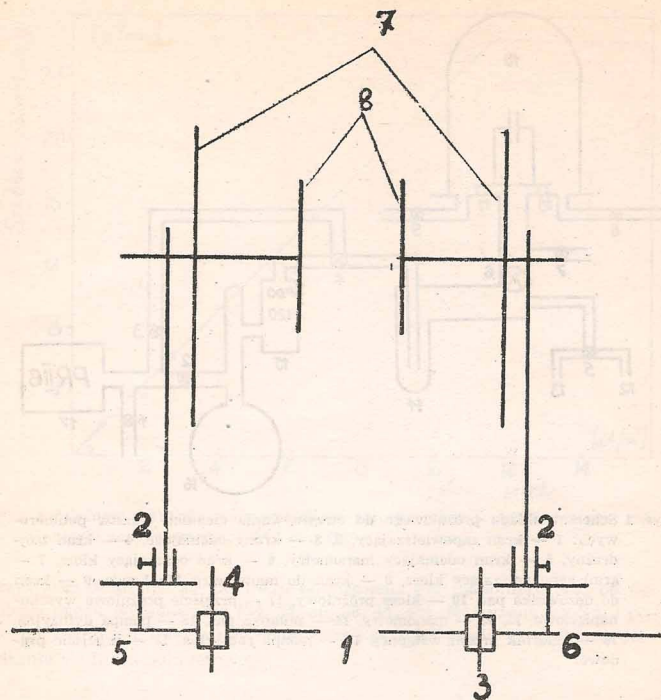
Proces polimeryzacji przeprowadzono w układzie przedstawionym schematycznie na Rys. 4. Układ składał się z zespołu pomp pozwalających uzyskiwać próżnię rzędu 10^{-5} mm Hg oraz kiosza próżniowego, wewnątrz którego przeprowadzono polimeryzację (Rys. 5).

Ciśnienie powietrza w układzie sprawdzano za pomocą próżniomierza oporowego (12) i jonizacyjnego PI 2M (13). Wewnątrz kiosza próżniowego (10) znajdował się zespół wsporników metalowych, na których umocowano płaskorównoległe elektrody wraz z płytkami szklanymi,



Rys. 4 Schemat układu próżniowego do otrzymywania cienkich warstw polimerowych: 1 — kran zapowietrzający, 2, 3 — krany odcinające, 4 — kran trójdrożny, 5 — kran odcinający manometry, 6 — kran odcinający klosz, 7 — kran zapowietrzający klosz, 8 — kran do manometru Mc Leoda, 9 — kran do dozownika par, 10 — klosz próżniowy, 11 — przejście próżniowe wysokonapięciowe, 12, 13 — manometry, 14 — pułapka par, 15 — pompa dyfuzyjna, 16 — zbiornik próżni wstępnej, 17 — pompa rotacyjna, 18 — przejście prądowe.

kwarcowymi lub mikowymi o wymiarach 70×25 lub 50×25 mm. Płytki te służyły jako podłoża otrzymywanych warstw polimerowych. Celem lokalizacji pola elektrycznego w obszarze ograniczonym przez elektrody ekranowano je za pomocą płyt szklanych lub teflonowych o wymiarach 100×100 mm (8 na Rys. 5). W tym samym celu doprowadzenia metalowe i wsporniki umieszczono w rurkach szklanych (Rys. 5). Odległość między elektrodami można było zmieniać, regulując w ten sposób dodatkowo napięcie pola elektrycznego w obszarze wyładowania przy ustalonym napięciu doprowadzonym do elektrod. W celu otrzymywania warstw polimerowych z monomeru w ciele stałym, wewnątrz klosza próżniowego umieszczono grzejnik elektryczny z tygłem alundowanym lub kwarcowym, z którego odparowywano określone ilości monomeru.



Rys. 5 Wnętrze klosza próżniowego: 1 — przejście do pompy dyfuzyjnej, 2 — wsporniki elektrod, 3 — przejście próżniowe wysokonapięciowe, 4 — przejście próżniowe prądowe, 5 — przejście do dozownika par, 6 — przejście manometru Mc Leoda, 7 — osłony szklane, 8 — elektrody metalowe.

W przypadku polimeryzacji monomerów ciekłych (np. styren, benzen, metakrylan metylu, metakrylan butylu, czy mezytylen) ciśnienie par wprowadzonych z dozownika mierzono za pomocą monomeru Mc Leoda, natomiast w przypadku stałych monomerów, o ciśnieniu wnioskowano na podstawie masy odparowanej substancji. Pole elektryczne wytworzał układ złożony z generatora o regulowanej częstotliwości drgań połączonego ze wzmacniaczem szerokopasmowym. Układ taki pozwalał uzyskiwać im-

pulsy elektryczne o częstości zmienianej w granicach od $10 \div 250$ KHz oraz od $0,5 \div 1,5$ MHz, o napięciu do 700 V i natężeniu prądu do 150 mA, a więc mocy około 100 W. Układ elektryczny pozwalał na utrzymanie stałości prądu i napięcia wyładowania z dokładnością do około 8%.

Czas trwania wyładowania regulowano zegarem elektronicznym w przedziale czasu od 10 do 1800 s. Ciśnienie par monomeru było różne w różnych eksperymentach, lecz mieściło się w przedziale $0,01 - 5$ mm Hg w zależności od żądanej grubości warstwy.

3.2. Wyniki badań i dyskusja uzyskanych wyników

Badanie wpływu różnych czynników, które mogą określać szybkość powstawania warstwy polimerowej było w przypadku monomerów stałych niezwykle trudne z tego względu, że pomiar jednego z podstawowych parametrów jakim jest ciśnienie par był praktycznie niemożliwy. Spowodowane to było tym, że pary docierając do chłodnych ścianek klozsa próżniowego i części metalowych oraz rurek szklanych znajdujących się pod klozsem kondensowały z wytrąceniem osadu w postaci białego proszku. O wielkości ciśnienia par monomeru pod klozsem próżniowym wnioskowano poprzez ilość odparowanej masy monomeru przy ustalonym natężeniu prądu płynnego przez grzejnik, z którego wyparowywano manomer. Uzyskane rezultaty traktować można jedynie jako jakościowe, pozwalające uzyskiwać warstwy o grubościach w pewnym przedziale wartości, a nie ilościowe, które pozwoliłyby na dokładniejsze bardziej precyzyjne wnioskowanie o szybkości osadzania się warstwy polimerowej.

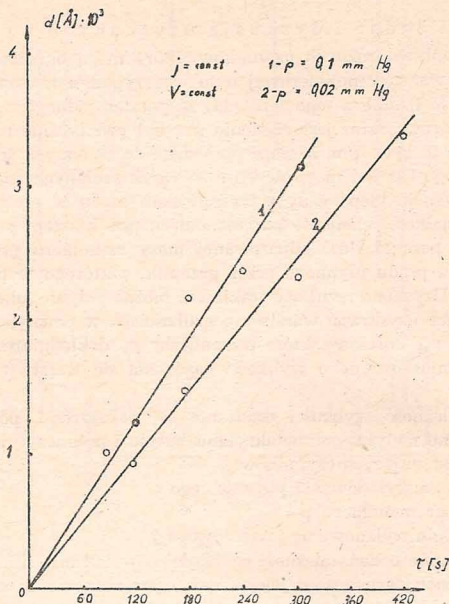
Badano zależność szybkości osadzania się polistyrenu, polibenzenu, polimetakrylenu metylu, polimetakrylanu butylu i polimezylenu w zależności od następujących czynników:

- 1) czasu trwania wyładowania jarzeniowego τ
- 2) ciśnienia par monomeru p
- 3) gęstości prądu wyładowania jarzeniowego j

Ad. 1 Aby móc badań zależność szybkości powstawania filmu polimerowego od takich parametrów jak ciśnienie par monomeru, czy też gęstość prądu wyładowania, należało znaleźć wpływ czasu τ trwania wyładowania jarzeniowego na grubość osadzonej warstwy. Zależność tę badano dla różnych gęstości prądu i ciśnień par monomeru w całym przedziale stosowanych ciśnień ($0,01 \div 5$ mm Hg) i gęstości prądów.

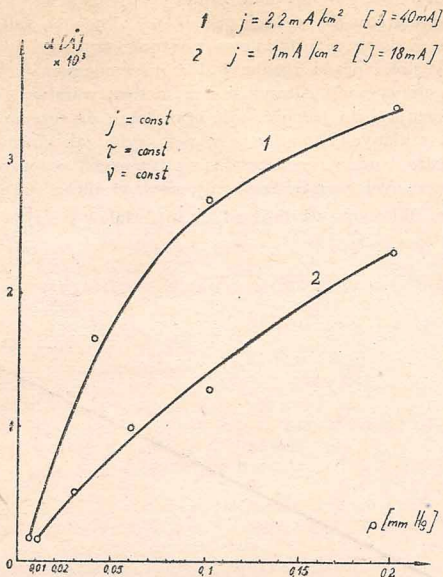
Typowe rezultaty dla ciśnienia par 0,02 mm Hg, 0,1 mm Hg, i 1,5 mm Hg oraz gęstości prądu wyładowania $2,2$ mA/cm² (22 A/m²) przedstawiono na Rys. 6. Widać liniową zmianę grubości filmu w funkcji czasu trwania wyładowania. Dlatego też średnia szybkość osadzania (polimeryzacji) R w badanym przedziale ciśnień i gęstości prądów charakteryzuje

stosunek grubości warstwy polistyrenu, do czasu osadzania. W omawianym przypadku odczytana z wykresów na Rys. 6 szybkość R , proporcjonalna do szybkości narastania warstwy tj. $\frac{d}{\tau}$, wynosiła ona około 8 Å/S dla ciśnienia par 0,02 mm Hg i około 11 Å/S dla ciśnienia par $p=0,1$ mm Hg oraz 14 Å/S dla ciśnienia par $p=1,5$ mm Hg. Podobne zależności uzyskano dla innych monomerów ciekłych. Różna była tylko w różnych przypadkach szybkość osadzania.



Rys. 6 Zależność grubości warstwy od czasu trwania wyładowania w parach styrenu.

Ad. 2 Zależność grubości d otrzymanych warstw polimerów do ciśnienia monomeru badano przy ustalonych pozostałych parametrach. Typowe rezultaty uzyskane dla najczęściej stosowanego czasu trwania wyładowania $\tau=180$ S i dwu różnych gęstości prądu wyładowania j przedstawiono na Rys. 7.

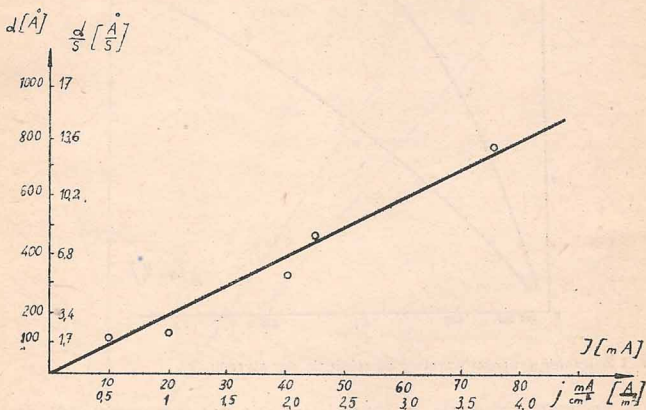


Rys. 7 Zależność grubości warstwy od ciśnienia par styrenu.

W podanym przedziale zmienności ciśnienia par monomeru (0,01 do 5 mm Hg) zależność grubości warstwy od ciśnienia par przy gęstości prądu 1 mA/cm^2 (10 A/m^2) (krzywa 3 na Rys. 3) jest w przybliżeniu prostopadlinowa, linia wykazuje niewielką krzywiznę, natomiast dla gęstości prądu wyładowania $2,2 \text{ mA/cm}^2$ (22 A/m^2) zależność ta jest linią krzywą. Taki przebieg zgodny jest z danymi literaturowymi, przy założeniu, że dominującą reakcją prowadzącą do powstawania polimeru jest reakcja rodnikowa.

Ad. 3. Wyniki uzyskane przy badaniu szybkości narastania warstwy polistyrenu w zależności od gęstości prądu wyładowania przedstawiono na Rys. 8. Na osi rzędnych odłożono szybkość powstawania warstwy w Å/S , a na osi odciętych gęstość prądu wyładowania. Zależność przedstawioną na tym rysunku uzyskano dla ciśnienia par monomeru $p=0,1 \text{ mm Hg}$, oraz 1 mm Hg . W całym badanym przedziale stosowanych gę-

stości prądu szybkość powstawania filmu polimerowego jest liniową funkcją gęstości prądu dla niskich ciśnień par. Podobną zależność uzyskali Williams i Hayes. Prostoliniowa zależność szybkości osadzania się warstwy od gęstości prądu zgodna jest z mechanizmem wolnorodnikowej reakcji polimeryzacji. Otrzymane tą metodą warstwy polimeru są twarde i wykazują dużą jednorodność oraz dobrą przyczepność do podłoży zarówno szklanych, kwarcowych, mikowych jak również metalowych. Są bardzo trudno rozpuszczalne w typowych rozpuszczalnikach. Grubości otrzymanych warstw zawierały się w granicach od poniżej 100 Å do kilku μm . Własności użytkowe tych materiałów podaje raport nr 2.



Rys. 8 Zależność szybkości powstawania warstwy polistyrenu od gęstości prądu wyladowania.

Wykorzystane metody wyladowania jarzeniowego do otrzymywania cienkich warstw polimerowych o własnościach użytecznych wydaje się bardzo korzystne ze względu na duże szybkości polimeryzacji i możliwość uzyskania polimerów bardzo wielu związków, które w innych warunkach nie polimeryzują.

LITERATURA

1. R.W. Christy, *J. Appl. Phys.* **31**, 1680 (1960)
2. L. Holland, L. Laursen, C. Priestland, *Rev. Sci. Instr.* **34**, 377 (1963)
3. P. White, *J. Phys. Chem.* **67**, 2493 (1963)
4. M. White, *Vacuum* **15**, 449 (1965)
5. R.M. Davis, US Patent 312111711 Feb 1964
6. L.V. Gregor, *Gas Deposition of Thin Insulating Films in Physics of Thin Films*, vol III, R.E. Thum and G. Han, eds, Academic Press, N.Y., 1966
7. L.A.L.A. Egreld., *M. Szwarc Quart. Rev.* **12**, 391, (1958)
8. H.W. Molville, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A. 1963** 511, (1937) *ibid* **A167**, 99, (1938)
9. P. White, NAS-NRC Conference on Electrical Insulation, Harshey, Pa 16 Oct 1962, *Insulation* **13**, (5), 52 (1967)
10. P. White *Electrochem. Techn.* **4**, 463 (1966)
11. L.V. Gregor, H.L. Mc Gee Annual Report, Conf. on Elec. Insul. MA-NRS Publication 1680., Wasington DC 1963
12. L.V. Gregor, H.L. Mc Gee presented on the NEMA Conf. on Insulation, Chicago, III, 18, Sept. 1963
13. L.V. Gregor, H.L. Mc. Gee, *Proc. 5th Electron Beam Syposium, Alloyd Corp. Cambridge, Mass (1963)*, str. 211
14. R.C. Schultz, H. Wagner, *Angew. Chem.* **62**, 105, (1950)
15. A.E. Ennos, *Brit. J. Appl. Phys.* **4**, 101 (1953), *ibid* 5,27 (1954)
- 16a. J. Haller, P. White *J. Phys. Chem.* **67**, 1780 (1963)
17. D.A. Buck, K.R. Schoulders, *Proc. Eastern Joint Computer Conf.* (1958), str. 55. W.C. Vergara, H.M. Greenhouse, N.C. Nicholas, *Rev. Sci. Instr.* **34**, 520 (1963)
18. R.W. Christy, *J. Appl. Phys.* **31**, 1680 (1960), US Patent 3119707 (to STL) 28, Jan. 1964
19. H.T. Mann, *Electrochem. Techn.* **2**, 287 (1963)
20. R.W. Christy, *J. Appl. Phys.* **35**, 2170 (1964)
21. H.T. Mann, *J. Appl. Phys.* **35**, 2173 (1964)
22. G.W. Hill, *Microelec. and Reliab.* **4**, 109 (1965)
23. I. Haller, P. White, *J. Phys. Chem.* **67**, 1784 (1963)
24. R.A. Fotland, W.J. Burkhard, presented to the Electrochemical Society, Les Angeles, 7 May 1962
25. E.M. Da Silva, E. Klokhholm, *Electrochem. Soc. Mtg Electric Insulation Dio*, Abstract No 14, San Francisco, 9—13 May 1965
26. L. Mayer, *J. Appl. Phys.* **34**, 2088 (1963)
27. A. Brenneman, L.V. Gregor, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1194 (1965)
28. H.L. Caswell, Y. Budo, *Solid State Electron.* **8**, 470 (1965)
29. R.F. Thornley, T. Sun *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1151 (1965)
30. K. Goddes, *Microelect. and Reliab.* 6—17 (1967)
31. E.G. Linder, A.P. Davies, *J. Phys. Chem.* **35**, 3649 (1931)
32. R. Holm, *Electrical Contacts, Almquist and Wittsells Akadeimska Handbocker*, Stockholm, 1946
33. R.M. Brick, J.R. Kno *Modern Packing* 123 (1965)
34. T. Williams, M.W. Hayes, *Nature* **209**, 679 (1966)
35. A.R. Denaro, P.A. Owens, A. Crawshaw, *European Pol. J.* **4**, 93 (1968)
36. J. Goodman, *J. Pol. Sci.* **44**, 551 (1960)
37. C.L. Thomas et al, *Chem. Rev.* **23**, 1 (1941)
38. G.H. Bamford, A.D. Jenkins, J.C. Ward, *Nature* **186**, 712 (1965)

39. R.A. Connell, L.V. Gregor, J. Electrochem. Soc. 112, 1198 (1965)
40. A. Bradley, J.P. Hammes, J. Electrochem. Soc. 110, 15 (1963) *ibid* 110, 543 (1963)
41. A. Bradley, Trans. Faraday Soc. 611, 773 (1965)
42. M. Stuart, Nature 199, 59 (1963)
43. M. Stuart, Proc. IEE (London) 112, 1614 (1965)
44. A.R. Denaro, P.A. Owens, A. Crawshaw, European Pol. J. 5, 471 (1969)
45. A.R. Denaro, P.A. Owens, A. Chrawshaw, European Pol. J. 6, 487 (1970)
46. R.W. Berry, P.M. Hall, M.T. Harris, Thin Film Technology, D. Van Nostrand Company Inc., Princeton, New Jersey eds. 1968.

J. Świątek, H. Kurczewska

THIN POLYMER LAYERS

I. The Obtaining of Thin Polymer Layers by Glow Discharge Method

Summary

The methods explored to obtaining thin layers, especially glow discharge method in monomer vapour, is described. The influence such parameters as a vapour pressure, current density and time of discharge on the layer quality is discussed.