

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **110343 B1**
(51) Int.Cl.⁶ C 08 G 77/00//
B 01 D 71/70

(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **95-00162**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **03.02.95**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
29.12.95 BOPI nr. 12/95

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 100650

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **Institutul de Fizică și Tehnologia Aparatelor cu Radiații, București-Măgurele, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Alexandrescu Rodica, Morjan Ion, Voicu Ion, Dumitraș Dan Constantin, RO**

(54) Procedeu pentru prepararea unui polimer organosiliconic compozit modificat cu metal

(57) Rezumat: Invenția se referă la un procedeu de preparare a unui polimer organosiliconic modificat cu metal, utilizabil la fabricarea membranelor de separare, în procese industriale și la îmbunătățirea și durificarea suprafețelor în microelectronică. Procedeu de depunere pe suprafețele termic metastabile, a unui strat subțire de polimer organosiliconic modificat cu metal, rezultă în urma interacției dintre radiația laserului cu CO₂ cu funcționare continuă și un amestec gazos, format din silan și carbonil metalic, în care se induc reacții

de descompunere și recombinare. Procedeu conform invenției permite polimerizarea din faza gazoasă și obținerea unui polimer organosiliconic, care încorporează, în lanțurile carbosilice, specii oxidate ale metalului în cauză, necesar la prepararea sau modificarea microstructurilor membranelor de separare și a componentelor microelectronice.

Revendicări: 1

RO 110343 B1



Invenția se referă la un procedeu de preparare a unui polimer organosilonic modificat cu metal, utilizabil la fabricarea membranelor de separare în procese industriale și la îmbunătățirea și durificarea suprafețelor în microelectronică.

Aplicații industriale ale membranelor de separare includ: tratarea emulsiilor petrol-apă în apele reziduale, recuperarea agenților textili, extragerea proteinelor, aplicații biotehnologice și biochimice.

Este cunoscut faptul că straturi subțiri din polimeri cu compoziție și dimensiuni controlate sunt necesare pentru prepararea sau modificarea microstructurii și compoziției membranelor de separare, din faza gazoasă sau lichidă. Prin precipitarea din soluții sau din gaze a unei faze noi, care să acopere membrana inițială solidă, se modifică atât diametrul porilor - la dimensiuni subnanometrice - cât și natura chimică a suprafeței ca, de pildă, membrane activ-catalitice. Metode convenționale pentru a prepara polimeri compoziți sunt: metoda soluțiilor gel pentru prepararea de dispersii coloidale sau metode chimice - piroliza, tratamente cu reactivi, soluții polimerice pe bază de carbosilani. Aceste metode sunt caracterizate de studii intermediare variate și complicate. În ultimii ani s-au dezvoltat tehnici noi, netradiționale, pentru prepararea unor polimeri subțiri, a căror producere este imposibilă prin intermediul tehnologiilor clasice. Aceste tehnici noi sunt polimerizările în plasmă, depunerea electrochimică din stare de vapori sau polimerizări induse cu ajutorul radiației laser. Aceste tehnici care produc materiale din precursori gazoși conferă acestora omogenitate în amestec, dimensiuni nanometrice ale particulelor și compoziție controlată.

Prepararea cu laserul de straturi subțiri ($< 1 \mu\text{m}$) de polimeri siliconici, modificați cu incluziuni - atomi - metalice, ar putea conferi substratului atât stabilitatea termică și mecanică a siloxanilor, cât și activitatea chimică specifică a atomilor de metal încorporați - activitate catalitică de chemisorbție, etc., fiind de mare interes actual atât în prepararea membranelor de separare, cât și pentru acoperiri și încapsulări în microelectronică.

Scopul invenției este prepararea unor

membrane de separare și componente microelectronice de mare eficiență.

Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea optimă a condițiilor de reacție și a fazelor de procedeu.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că, într-o incintă cilindrică vidată și prevăzută la capete cu ferestre transparente față de radiația laserului cu CO_2 cu emisie la $10,6 \mu\text{m}$, executate din KCl, NaCl, KBr, se introduce un amestec format din silan la o presiune de 4 ... 35 torr, carbonilul unui metal refractar la presiunea de vapori de 0,1 torr și argon la presiunea 25 torr, amestecul fiind supus radiației laserului cu CO_2 cu funcționare continuă și putere de ieșire de 25 W, rezultând în final un polimer organosilonic modificat cu metal, de tipul Si/C/O/Me (Me=metal), care se depune în strat subțire pe substratul așezat în partea inferioară a incintei.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că permite realizarea straturilor de polimeri organosiliconici compoziți cu conținut de metal, din faza gazoasă, conferind produsului omogenitate în amestec și compoziție controlată. Straturile astfel obținute corespund cerințelor pentru prepararea membranelor utilizate în separările de gaze, precum și la acoperirile suprafețelor în microelectronică.

În continuare se prezintă două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-o celulă din sticlă Pyrex, în forma de cruce - fiecare dintre ramuri având 10 cm lungime și diametrul de 3 cm - închisă la toate cele 4 capete cu ferestre din KCl, se introduce - după vidare prealabilă la cca. 10^{-2} torr - un amestec format din 0,1 torr carbonil de molibden, 25 torr de argon și 4 torr silan. Celula este apoi supusă iradierii cu laser cu CO_2 cu emisie continuă - puterea de ieșire 25 W-, emițând pe frecvența de $944,19 \text{ cm}^{-1}$. Interacția dintre radiația laser și silanul din amestec este însoțită de o luminescență gălbuie, simultan depunându-se pe pereții celulei și pe suportul metalic - introdus în prealabil în celulă, pe fundul acesteia - un strat de substanță brună care este polimerul organosilonic compozit - modificat cu metal. În același timp, analiza prin spectrometric în IR a conținutului gazos al

3

celulei - prin intermediul bratului transversal al
celulei - arată formarea oxidului de carbon ca
principal produs de descompunere, precum și
a unor cantități mici de metan și dioxid de
carbon. Se constată că în reacție se consumă
cantități aproape egale de silan (SiH_4) și
 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, iar produșii de reacție gazoși mai
sus menționați apar în cantități mici, în timp ce
depunerea solidă este abundentă.

Analiza prin spectrofotometrie de
infraroșu a stratului depus releva lanțurile
polimerice de tip carbosilan - legături C-H și
 Si-CH_3 -, importante legături Si-O, precum și
legături Mo-O și C-O.

Analiza compoziției chimice a stratului
depus, efectuată prin spectrometrie de
fototelectroni excitată cu raze X, arată, pe
lângă legături ale metalului cu oxigenul, și cu
grupări carbonil și legături în care atomii de
metal sunt legați simultan de oxigen și
carbon, adică de tipul MoO_xC_y .

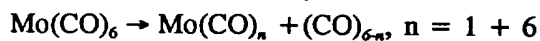
Exemplul 2. Într-o incintă din sticlă
- vezi exemplul 1 - se introduce un amestec
format din carbonil de molibden - 0,1 torr-,
argon -25 torr- și silan torr-, care se supune
iradierii cu laser cu CO_2 cu funcționare
continuă la frecvența $944,19 \text{ cm}^{-1}$. În urma
interacției radiației cu amestecul, pe lângă
depunerea solidă, se eliberează metan, oxid și
dioxid de carbon, precum și cantitate mică de
silan. Analizele depunerii solide prin
spectrofotometrie de IR și spectrometrie de
fototelectronic arată că polimerul
organosiliconic obținut conține o cantitate
sporită de molibden, precum și lanțuri
polimerice $(\text{SiH}_2)_n$ și siliciu hidrogenat Si-H.

Din exemplele de mai sus rezultă că
procedeul folosește un laser cu CO_2 cu
funcționare continuă pentru a induce
descompunerea silanului dintr-un amestec
silan-carbonil de molibden. Silanul se
descompune în sililenă și hidrogen, conform
reacției:



În același timp, prin absorbția radiației
de către silan, energia internă a sistemului
crește, inducând o reacție termică de
descompunere a carbonilului:

4



Produsele gazoase ale reacției sunt
oxidul de carbon, metanul și CO_2 - acestea din
urmă rezultând din reacții de recombinare
- iar produsul solid este un polimer cu conținut
de metal, care se depune pe pereții celulei și
pe suportul introdus în celulă. Compoziția
polimerului, determinată prin spectrofotometrie
de infraroșu și spectrometrie de fototelectroni,
evidențiază specii de oxizi de molibden
încorporate în lanțurile carbosilanice. Prezente
în depunere sunt și faze de siliciu oxidat, în
timp ce, cu creșterea concentrației silanului în
amestec, în structura polimerului apar hidruri
polimerice ale siliciului și siliciu hidrogenat.

Rezultate satisfăcătoare se obțin cu un
laser CO_2 uzual, cu funcționare continuă, de
putere aproximativ 25 W, emițând pe frecvența
normală de $944,19 \text{ cm}^{-1}$ - linia 10P20.

Iradieră amestecului silan-carbonil de
metal poate fi efectuată într-o incintă de sticlă
sau metal, care este echipată la unul din capete
- pe unde intra radiația laser - cu fereastra
transparentă la $10,6 \mu\text{m}$ - fereastra din KCl,
KBr, Ge și altele - și în interiorul căreia a
fost introdus amestecul activ la presiuni de
câteva zeci de tori.

Revendicare

Procedeu pentru prepararea unui
polimer organosiliconic compozit, modificat cu
metal, caracterizat prin aceea că, într-o
incintă tubulară vidată și prevăzută la capete cu
ferestre transparente la radiația laser cu CO_2
cu emisia la $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$, executate din KCl,
NaCl, KBr, se introduce un amestec din silan
la presiune de $4 \div 35$ torr, carbonilul unui
metal refractar la o presiune de 0,1 torr și
argon la presiunea de 25 torr, amestecul fiind
supus radiației laserului cu CO_2 cu funcționare
în continuu, cu $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ și putere de 25
W, rezultând în final un polimer
organosiliconic cu conținut de metal, având o
structură formată din lanțuri carbosilanice în
care sunt încorporate majoritar specii ale
oxidului de metal și care se depune pe suportul
așezat în partea inferioară a incintei.

Președintele comisiei de examinare: ing. Barbu Mara
Examinator: ing. Pușcaș Corina