

УДК 541.64:532.2

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ
НА ПОДВИЖНОСТЬ НИТRENOV

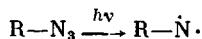
Треушников В. М., Фролова Н. В., Померанцева Л. Л.,
Олейник А. В.

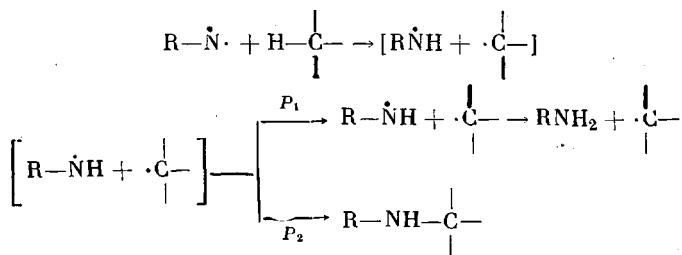
Рассматривается влияние низкомолекулярного растворителя в слоях циклокаучука и ПС на подвижность нитренов, образующихся при фотолизе α -нафтилазида. Показано, что характер указанной зависимости определяется предысторией слоя. Получены такие полимерные слои, в которых подвижность нитренов не зависит от присутствия в слое низкомолекулярного растворителя. Последнее связывают с образованием устойчивых микрополостей в слое полимера с включенными в них молекулами азива. Было обнаружено также, что предыстория слоя определяет чувствительность его к содержанию водяных паров в воздухе. В слоях, способных абсорбировать воду, подвижность нитренов резко уменьшается при наличии в них следов воды. Вода рассматривается как антипластификатор циклокаучука.

Светочувствительные композиции на основе полимеров и азидов находят широкое применение в фотолитографии. В частности, система циклокаучук — 2,6-бис-(4'-азидобензаль)циклогексанон (ДЦГ) представляет собой основу известных негативных фоторезистов КТФР, КМЕР, ФН-11 и т. п. Изучению физико-химических реакций в системах полимер — азид посвящено немало работ. Основное внимание при изучении этих систем отводилось выяснению механизма сшивания полимеров и роли азидов в этой реакции [1—4]. Вопрос же о влиянии свойств полимерной матрицы на протекание фотохимических процессов в этих системах оставался до сих пор практически без внимания.

Известно [5], что при фотолизе ароматических азидов в полимерных матрицах в основном образуются первичные и вторичные амины. Общий выход их близок к 100 %. Соотношение же между выходом первичных и вторичных аминов зависит от жесткости полимерной матрицы. Считают, что выход вторичных аминов всегда возрастает с уменьшением концентрации пластификатора в матрице [1, 5]. С точки зрения современных представлений о механизме структурирования в системах полимер — бисазид [1] увеличение выхода вторичных аминов должно приводить к увеличению светочувствительности слоя фоторезиста. На опыте же оказалось, что светочувствительность не зависит от наличия в слое фоторезиста низкомолекулярного растворителя [6]. Возникшее противоречие, как будет показано ниже, не может быть разрешено без учета предыстории полимерной матрицы.

Как и в [5], будем рассматривать вероятность выхода аминорадикала из клетки P_1 в качестве количественного критерия локальной подвижности нитренов в полимерной матрице. Очевидно, что для этой цели наиболее подходят те азиды, при фотолизе которых нитрены образуются в триплетном состоянии. В этом случае P_1 определяется выходом первичных аминов, так как имеет место только следующая цепь фотохимических превращений:





Из [7, 8] следует, что таким азидом является α -нафтилазид.

При изучении влияния жесткости полимерной матрицы на величину P_1 применяли методы спектрофотометрии и ЭПР. Определение P_1 было основано на представлении системы, образующейся при фотолизе α -нафтилазида, как открытой псевдодвухкомпонентной смеси [9]. Оптическая плотность исследуемой системы при любой длине волны описывается уравнением

$$D^\lambda = \varepsilon_A^\lambda c_A (1-x) d + \varepsilon_1^\lambda c_A x P_1 d + \varepsilon_2^\lambda c_A x (1-P_1) d, \quad (1)$$

где x — доля разложившегося азива; ε_A^λ ; ε_1^λ ; ε_2^λ — мольные коэффициенты экстинкции азива, первичного и вторичного аминов соответственно при длине волны λ ; c_A — исходная концентрация азива в слое; d — толщина слоя.

В изосбестической точке λ_i

$$\varepsilon_A^{\lambda_i} = \varepsilon_1^{\lambda_i} P_1 + \varepsilon_2^{\lambda_i} (1-P_1) \quad (2)$$

Отсюда вероятность выхода аминорадикала из клетки

$$P_1 = \frac{\varepsilon_A^{\lambda_i} - \varepsilon_2^{\lambda_i}}{\varepsilon_1^{\lambda_i} - \varepsilon_2^{\lambda_i}} \quad (3)$$

Определение P_1 из выражения (3) связано с определением положения изосбестической точки и мольных коэффициентов экстинкции азива и продуктов его фотохимических превращений — первичных и вторичных аминов. Для определения спектра поглощения вторичного амина проводили термоловиз азива в соответствующих полимерных матрицах в отсутствие кислорода.

Для исследований были выбраны матрицы циклокетчукка ($M=27\,000$, непредельность 48%) и ПС. Непредельность определяли титрованием растворов пербензойной кислоты [10]; молекулярную массу — методом статической осмометрии (толуол, 30°; мембранны ультрапеллафир, степень проницаемости 3); по данным ИК-спектроскопии циклокетчук содержит 1,5—2% связанныго фенола [11]. Структура циклокетчукка описана [10]. ПС брали блочной полимеризации с $M=700\,000$.

Матрицы формировали на кварцевых подложках путем окунания последних в раствор полимера с азидом следующего состава: 1,5 г полимера, 0,045 г α -нафтилазида, 9 мл растворителя. Образовавшиеся слои сушили с целью удаления растворителя. Толщины высушившихся слоев составляли 1,4—1,8 μm . В качестве растворителей использовали толуол, бензол, ксиол, хлорбензол. Растворы полимеров с азидом готовили тремя способами: А — азид и полимер растворяли одновременно, полученный раствор использовали в течение не более 10 суток с момента приготовления; Б — азид и полимер растворяли одновременно, раствор перед использованием выдерживали в темноте не менее двух месяцев; В — азид вводили в раствор после полного растворения полимера. Слои сушили двумя способами: 1 — выдерживанием в течение 20 мин. при 80°; 2 — выдерживанием в течение 1 суток при 20°. Последующее удаление растворителя осуществляли вакуумированием. Ниже при указании способов получения слоев используются обозначения способов приготовления растворов и сушки слоев, например А1 — слой, полученный из раствора А и высушенный по способу 1 и т. п.

Изменений структурных характеристик полимеров при приготовлении растворов различными способами не замечено. Было обнаружено, что от способа приготовления растворов зависит их относительная вязкость. Для

растворов А, Б, В относительные вязкости равны 10,7; 12,5 и 11,5 соответственно. Более высокие значения вязкости свидетельствуют о больших геометрических размерах макромолекул. После сушки слоев способом 1 плотность полимерных матриц оказалась различной и равной 0,956; 0,968 и 0,964 $\text{г}/\text{см}^3$ соответственно для слоев А1, Б1 и В1. При полном удалении растворителя (способ 2) плотность циклокаучука не зависит от способа приготовления матрицы и равна 0,954 $\text{г}/\text{см}^3$. От способа приготовления матриц существенно зависят мольные коэффициенты экстинкции азидов и соответствующих аминов. Так, для ДЦГ ε при длине волны 415 нм в слоях А1, Б1, В1 равны 15 800; 20 400 и 16 900 $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$ соответственно. Зависимости ε от наличия в слое растворителя не замечено. Зависимость ε от способа приготовления раствора связываем с различной укладкой молекулы азида в растворе полимера. Более высокие значения ε предполагают большую растворимость азида в гидрофильных областях полимера (в случае циклокаучука существование гидрофильных микрообластей обусловлено наличием связанного фенола). Данный вывод исходит из того, что соответствующие значения ε азидов и аминов возрастают при переходе от неполярных растворителей к полярным.

Облучение слоев проводили светом ртутно-кварцевой лампы СВД-120А в специальной кювете, кислород из которой удаляли вакуумированием. Для снятия спектров ЭПР облученные слои соскабливали с подложек и помещали в специальные ампулы, объем и плотность заполнения которых выдерживали постоянными. Сама процедура соскабливания к возникновению сигнала ЭПР не приводила.

На рис. 1 представлена зависимость интенсивности сигнала ЭПР, образующегося при фотолизе α -нафтилазида, от содержания растворителя в матрице циклокаучука. Из рис. 1 (кривая 1) видно, что удаление растворителя из слоя А1 приводит к уменьшению выхода макрорадикалов. Так как выход макрорадикалов пропорционален выходу первичных аминов, уменьшение интенсивности сигнала ЭПР указывает на увеличение выхода продуктов псевдовнедрения, т. е. на понижение подвижности аминорадикалов. Этот результат находится в полном согласии с данными об уменьшении подвижности нитренов при увеличении жесткости матрицы [5].

Иная картина наблюдается при фотолизе α -нафтилазида в слоях Б1 (рис. 1, кривая 2). Здесь удаление растворителя не приводит к уменьшению выхода первичных аминов. Подвижность аминорадикалов не зависит от жесткости матрицы.

На рис. 2 приведены спектральные кривые слоев циклокаучука с α -нафтилазидом с разной дозой облучения. Для слоев Б1 положение изосбестической точки не зависит от содержания растворителя в слое, что согласуется с результатами, полученными методом ЭПР. Спектральные кривые слоев циклокаучука с полностью разложенным азидалом и циклокаучука с α -нафтиламином практически совпадают. Следовательно, в этих слоях вероятность выхода аминорадикала из клетки близка к единице. Для слоев А1 положение изосбестической точки смещается в длинноволновую область при уменьшении содержания растворителя в слое (таблица).

Заметим, что спектральные кривые не пересекаются строго в одной точке — их область пересечения наблюдается от 320 до 321,5 нм . Этот факт можно объяснить изменением свойств матрицы по толщине. Действительно, при кратковременном облучении слоя со стороны подложки точка пересечения наблюдается при 320 нм ; при облучении со стороны слоя — при 322 нм ; при длительном облучении положение точки не зависит от того, с какой стороны производится облучение и равно 321,5 нм . (Приведенные в таблице значения P_1 получены при кратковременном облучении слоев со стороны подложки.) Сдвиг изосбестической точки в длинноволновую

новую область указывает на уменьшение подвижности аминорадикалов. Более высокую подвижность аминорадикалов в слоях, прилегающих к подложке, можно объяснить более рыхлой упаковкой молекул полимера около границы раздела полимер — подложка [12].

Из таблицы видно, что в слоях А1 сохраняется память о том растворителе, из которого приготовлен раствор. В зависимости от растворителя подвижность нитренов различна, даже если растворитель удален полностью. Для слоев Б1 такой памяти не наблюдается. Независимо от того, из какого растворителя получены матрицы, вероятность выхода первичных аминов близка к единице.

Несколько более высокая подвижность нитренов, чем в слоях А1, наблюдается в слоях Б1. Однако интересно отметить, что старение раствора

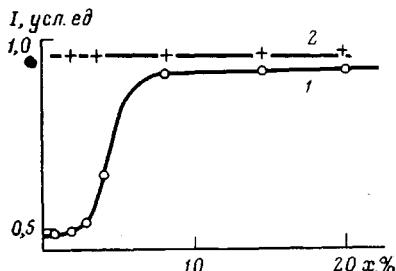


Рис. 1

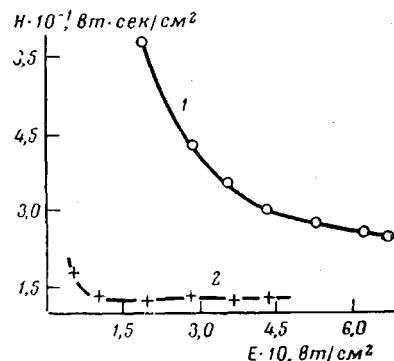


Рис. 3

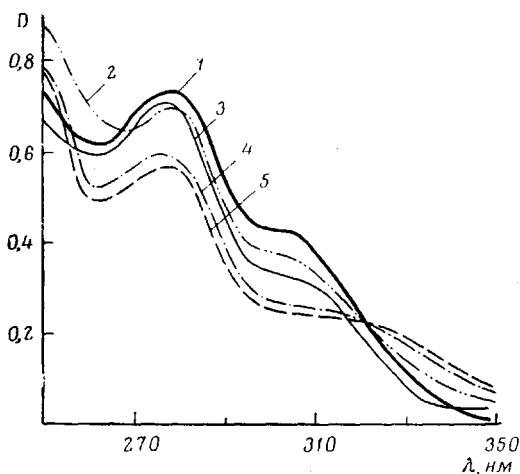


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР I от содержания растворителя x в матрице для слоев А1 (1) и Б1 (2)

Рис. 2. УФ-спектры поглощения слоев циклополиуретана с α -нафтилазидом:
1 — необлученный слой; 2, 3 — облучение в вакууме 15 и 30 сек. соответственно; 4 — нагревание в вакууме при 95° 30 мин.; 5 — слой циклополиуретана с α -нафтиламином

Рис. 3. Зависимость дозы облучения H , необходимой для получения защитного рисунка, от облученности слоя E : 1 — слой А1; 2 — слой Б1

В приводит не к увеличению подвижности нитренов, а наоборот — к уменьшению. Следует заметить, что для состаренного раствора В наблюдается аномально низкая относительная вязкость раствора (5,2) и малое значение ε ($10\ 500\ л/моль\cdot см$).

Процесс старения растворов наблюдали и для матриц ПС. Так же, как и для циклополиуретана, в слоях ПС, полученных способом Б1, подвижность аминорадикалов значительно выше, чем в слоях А1 (таблица). Было замечено, что подвижность аминорадикалов в полимерных матрицах зависит от условий сушки слоев. В слоях А2 подвижность аминорадикалов ниже, чем в слоях А1 и зависит от влажности воздуха. Вероятность выхода аминорадикала из клетки в слоях А2 уменьшается от 0,93 до 0,34, если перед экспонированием слои находились на воздухе при относительной влажности, близкой к 100%. Столь сильного влияния влажности воздуха на подвижность нитренов в других матрицах не замечено. На различную спо-

собность матриц абсорбировать воду указывает отличие краевых углов смачивания водой. Для слоев А1, А2, Б1 и Б2 краевые углы смачивания равны 75, 40, 78 и 72° соответственно.

Полученные результаты показывают, что подвижность нитренов зависит не только от жесткости полимерной матрицы (наличия пластификатора), но и от укладки молекул азива в слое полимера. Независимость подвижности нитренов от присутствия низкомолекулярного растворителя в слоях Б1 указывает на преимущественное распределение азидов в гидрофильных областях, куда растворитель (толуол), вероятно, не проникает. Высокая подвижность нитренов в гидрофильных областях может быть объяснена образованием своеобразной, довольно устойчивой микрообласти.

Положение изосбестической точки и выход первичных аминов в зависимости от типа растворителя и содержания растворителя в матрицах циклокаучука и ПС

Полимерная матрица и способ приготовления слоя	Растворитель	Слой, пластифицированный растворителем		Полностью высушенный слой	
		λ_i	P_t	λ_i	P_t
Циклокаучук, А1	Толуол	321,5	0,94	325	0,62
	<i>m</i> -Ксиол	321,5	0,94	328	0,54
	Бензол	322	0,87	326	0,65
Циклокаучук, Б1	Толуол	320	1,00	320	1,00
	<i>m</i> -Ксиол	320	1,00	320	1,00
	Бензол	320	1,00	320	1,00
	Хлорбензол	320	1,00	320	1,00
ПС, А1	Толуол	—	—	326	0,61
ПС, Б1	»	—	—	324	0,70

с включенной в нее молекулой азива. Внедрение азидов в гидрофильные области полимера может быть связано со способностью азидных групп образовывать водородные связи, а образование микрообласти — с разрывом среды из-за термодинамической несовместимости остальной части молекулы азива с гидрофильной микрообластью полимера.

Влияние влажности воздуха на неподвижность нитренов также можно объяснить с точки зрения развитых выше представлений. Влияние влажности замечено в тех матрицах, в которых азиды в меньшей степени растворены в гидрофильных микрообластях полимера, т. е. где гидрофильные области не заняты. Проникновение воды в гидрофильные области способствует псевдосшиванию молекул полимера, т. е. увеличению жесткости. Вода здесь выступает в роли структурного антипластификатора. Проникновение воды в занятые микрообласти полимера, вероятно, не происходит.

В заключение приведем результаты, иллюстрирующие влияние структуры полимерной матрицы на светочувствительность системы полимер — бисазид. На рис. 3 представлена зависимость дозы облучения, необходимой для получения защитного рисунка, от облученности слоя. Облучение проводили на воздухе через пленочный фотошаблон. В качестве светочувствительной добавки был взят ДЦГ. Как видно из рисунка, для получения защитного изображения на слоях Б1 требуется в 2–5 раз меньшая доза облучения, чем на слоях А1. Отсутствие растворителя в слоях Б1 не оказывает никакого влияния на величину светочувствительности. Кроме того, отклонение от закона Бунзена — Роско в слоях Б1 наблюдается при существенно меньших значениях облученности, чем в слоях А1. Светочувствительность слоев А1 заметно уменьшается при удалении из слоя растворителя.

Было найдено, что при изучении зависимости светочувствительности системы полимер — бисазид от жесткости матрицы наблюдаются те же закономерности, что и при изучении подвижности аминорадикалов в мат-

рицах циклокаучука и ПС с α -нафтилазидом. Отличие состоит лишь в том, что в случае системы полимер — бисазид зависимой от свойств матрицы является конкурирующая реакция нитрена с кислородом и С—Н-связями полимера. Уменьшение подвижности нитренов приводит к тому, что реакция нитрена с С—Н-связями полимера затормаживается и увеличивается выход нитросоединений, что блокирует реакцию спшивания молекул полимера.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
18 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. T. A. Юрре, В. В. Шабуров, А. В. Ельцов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 412, 1974.
2. А. В. Олейник, В. М. Трушников, Н. В. Фролова, Высокомолек. соед., А17, 1989, 1975.
3. А. В. Олейник, В. М. Трушников, Н. В. Фролова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 20, 361, 1975.
4. Ю. С. Боков, В. С. Корсаков, В. Г. Калюжная, В. П. Лаврищев, Высокомолек. соед., А18, 63, 1976.
5. A. Reiser, F. W. Willets, G. C. Terry, V. Williams, R. Marley, Trans. Faraday Soc., 64, 3265, 1968.
6. А. Г. Басилов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 16, 424, 1971.
7. A. Reiser, L. J. Leyshon, L. Johnston, Trans. Faraday Soc., 67, 2389, 1971.
8. P. A. Lehman, R. S. Berry, J. Amer. Chem. Soc., 95, 8614, 1973.
9. И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский, Спектрофотометрический анализ в органической химии, «Химия», 1975.
10. А. В. Олейник, Л. Н. Калякина, Высокомолек. соед., Б16, 233, 1974.
11. Н. А. Тугорский, В. В. Марков, Э. Г. Бойкачева, В. А. Догадкин, Сб. Полимеры, Изд-во МГУ, 1965, стр. 44.
12. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.

INFLUENCE OF THE POLYMERIC MATRIX STRUCTURE ON THE MOBILITY OF NITRENES

*Treushnikov V. M., Frolova N. V., Pomerantseva L. L.,
Oleinik A. V.*

Summary

The influence of a low-molecular solvent in the cyclorubber and polystyrene layers on the mobility of nitrenes formed during photolysis of α -naphthylazide is considered. It was found that the character of this influence is defined by the layer prehistory. Polymer layers were obtained in which the mobility of nitrenes did not depend on the presence of a low-molecular solvent in the layer. This fact is associated with the formation in the polymer layer of stable microcavities with incorporated azide molecules. The layer prehistory defines its sensitivity to the content of water vapors in air. In the layers capable of absorbing water the mobility of nitrenes decreases sharply when water traces are present in them. Water is regarded as antiplastisizer of cyclorubber.
