

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XX

1978

№ 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.61

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Кольцов Ю. И., Бершова Н. В., Мозжухин Д. Д.

Фенолформальдегидные смолы нашли применение в качестве пленкообразующей основы позитивных фоторезистов [1, 2]. Последние проявляются водно-щелочными растворами с pH 12–13. В связи с этим важно знать количественные характеристики процесса растворения фенолформальдегидных смол в таких средах. Отсутствие необходимых сведений в литературе побудило нас посвятить этому вопросу настоящее исследование.

Фенолформальдегидные смолы являются полидисперсными олигомерами, их растворимость существенно связана с молекулярно-весовым распределением. Для изучения влияния молекулярной массы на растворимость использовали фракционированную на семь фракций фенолформальдегидную смолу марки «Идилот» партии 41 выпуска Нижне-Тагильского завода пластмасс. Исходная фенолформальдегидная смола имела следующие характеристики: содержание нерастворимых 0,06%; содержание свободного фенола 0,09%; температура каплепадения 98°; вязкость 15%-ного раствора в диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглиме) 5,25 сст.

Фракционирование осуществляли методом дробного осаждения бензином [3] из 15%-ного раствора фенолформальдегидной смолы в ацетоне. Молекулярную массу выделенных фракций определяли методами бумажной хроматографии [4] и гель-хроматографии [5].

Растворение смол в щелочных растворах количественно оценивали по удельной скорости растворения пленок (нм/сек), сформированных из 15%-ного раствора в диглиме центрифужным методом на кремниевых и стеклянных пластинах определенных размеров с диаметром 40 и 70×70 м.м соответственно, с сушкой в термошкафу при $95\pm 5^\circ$. Вращение ротора центрифуги со скоростью 2000–3000 об/мин обеспечивало получение слоев толщиной 800–1000 нм.

Толщину пленок измеряли на микроинтерферометре МИИ-4. Предварительно исследовали влияние толщины слоев на время их растворения в 0,2–0,4%-ном растворе KOH при комнатной температуре $20\pm 0,5^\circ$. Концентрацию щелочи дополнительного контролировали на pH-метре 340 с точностью до 0,05 ед. pH. Было установлено, что при постоянном pH растворителя время растворения смолы пропорционально толщине слоя, что позволило корректно оперировать термином скорость растворения.

Характеристика фракций и исходной смолы по МВР представлена на рис. 1. МВР полученных фракций является мономодальным и может характеризоваться средневесовой и среднечисленной молекулярной массой. Полученные результаты по скорости растворения фракционированных образцов при различных концентрациях KOH представлены в таблице.

Как и следовало ожидать, скорость растворения смол растет с концентрацией щелочи, а при постоянной концентрации щелочи падает с молекулярной массой олигомера.

Растворение фенолформальдегидных смол в щелочном растворе является сложным физико-химическим процессом, включающим ионизацию гидроксильных групп олигомера на границе раздела раствор – твердое тело, диффузию молекул щелочи в приповерхностный слой смолы, иони-

зацию фенольных гидроксилов в слое и десорбцию молекул олигомера уже в фенолят-форме в раствор.

Согласно Юбериетору [6], скорость растворения v полимера обратно пропорциональна толщине образующегося поверхностно набухшего слоя

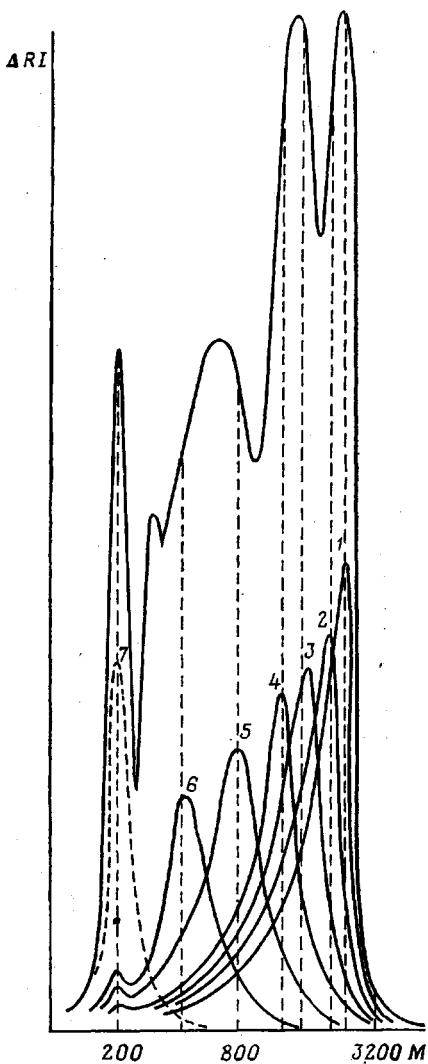


Рис. 1

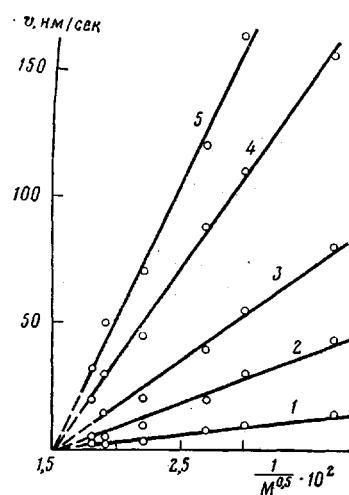


Рис. 2

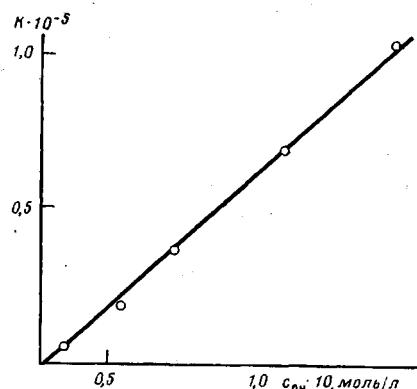


Рис. 3

Рис. 1. Гель-хроматограмма исходной фенолформальдегидной смолы и фракций 1–7 (цифры у кривых)

Рис. 2. Влияние молекулярной массы олигомера на скорость растворения фенолформальдегидных смол при концентрации КОН: 1 – 0,036; 2 – 0,054; 3 – 0,071; 4 – 0,107 и 5 – 0,143 моль/л

Рис. 3. Зависимость коэффициента K от концентрации щелочи

б. Последний зависит от молекулярной массы полимера, и эта зависимость выражается формулой $\delta = KM^{1/2}$, где K – коэффициент пропорциональности. Макрокинетика растворения может быть описана уравнением

$$v = \frac{\bar{D}}{\delta} \Delta \Phi = \frac{K}{M^{0.5}},$$

где \bar{D} – средний коэффициент диффузии молекул щелочи в полимер, а $\Delta \Phi$ – градиент концентрации щелочи между раствором и поверх-

**Скорость растворения фракционированных фенолформальдегидных смол
при различных концентрациях KOH**

Фракция, №	\bar{M}_w	\bar{M}_n	v (нм/сек) при $c_{\text{ОН}^-}$ моль/л				
			$3,57 \cdot 10^{-2}$	$5,37 \cdot 10^{-2}$	$7,15 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$1,43 \cdot 10^{-1}$
1	3520	2990	—	2,5	5,0	20,0	32,0
2	3070	2800	2,5	5,0	11,0	30,4	50,0
3	2500	2080	4,6	7,5	25,5	44,4	70,1
4	1590	1410	8,0	20,2	40,5	88,2	120,8
5	1240	1080	10,0	30,0	54,0	108,0	162,0
6	860	720	12,7	42,2	78,0	155,0	—

ностью полимера. Коэффициент K зависит от D и $\Delta\Phi$ и при постоянных условиях перемешивания и температуре будет определяться концентрацией щелочи в растворе.

Действительно, зависимости скорости растворения от молекулярной массы при постоянной концентрации щелочи удовлетворительно спримяются в координатах $v - 1/M^{0.5}$ в исследованном интервале $c_{\text{ОН}^-}$ (рис. 2). Значения v соотнесены со среднечисленными значениями молекулярной массы \bar{M}_n . Приведенные зависимости с достаточной достоверностью пересекаются в одной точке, отсекая на оси абсцисс отрезок $1/M^{0.5}=0,015$, что соответствует $\bar{M}_n=4500$ — молекулярной массе практически нерастворимого олигомера. Это можно объяснить существенным влиянием эффекта «перепутывания» молекул по достижении больших \bar{M}_n . Следует заметить, что молекулы с $\bar{M}_n \geq 4500$ присутствуют в исследуемой фенолформальдегидной смоле в весьма малом количестве (рис. 1).

Как видно из рис. 2, зависимость скорости растворения от \bar{M}_n выражается уравнением

$$v = K \left(\frac{1}{\bar{M}_n^{0.5}} - \frac{1}{\bar{M}_{\text{lim}}^{0.5}} \right),$$

где \bar{M}_{lim} — предельная среднечисловая молекулярная масса, при которой олигомер практически нерастворим.

Наклон полученных зависимостей растет с увеличением $c_{\text{ОН}^-}$, пропорционален концентрации щелочи при $c_{\text{ОН}^-} > 0,03$ моль/л (рис. 3) и может быть найден по формуле $K = K'(c_{\text{ОН}^-} - c_{\text{ОН}^0})$, где $K' = 0,9 \cdot 10^6$ нм · л/сек · моль, а $c_{\text{ОН}^0} = 0,03$ моль/л. При $c_{\text{ОН}^-} \leq 0,03$ моль/л, вероятно, быстро возрастает δ за счет развития инфильтрационного слоя.

Таким образом, результирующее уравнение будет иметь следующий вид:

$$v = K'(c_{\text{ОН}^-} - c_{\text{ОН}^0}) \left(\frac{1}{\bar{M}_n^{0.5}} - \frac{1}{\bar{M}_{\text{lim}}^{0.5}} \right)$$

Корректно также допустить, что потеря растворимости в растворах с различной концентрацией $c_{\text{ОН}^-}$ имеет место для олигомеров, отличающихся по массе. Логично, что с падением концентрации щелочи потеря растворимости будет наблюдаться для олигомеров с меньшей массой. Можно показать, что \bar{M}_{lim} при $c_{\text{ОН}^-} \geq 0,03$ моль/л линейно возрастает с концентрацией щелочи и при необходимости можно внести поправку на изменение \bar{M}_{lim} с $c_{\text{ОН}^-}$. Однако в узкой области концентраций \bar{M}_{lim} олигомеров различается не столь существенно и тем меньше, чем уже исследуемая область значений pH. Поэтому для исследованного интервала концентраций KOH от 0,036 до 0,143 моль/л, соответствующего интервалу pH 12,55–13,15, вполне оправдано получение одного значения \bar{M}_{lim} .

Подставив найденные значения K' , $c_{\text{ОН}^0}$ и \bar{M}_{lim} , получим следующую эмпирическую формулу для расчета скорости v (нм/сек) растворения

смолы в слабощелочных растворах при заданных $c_{\text{ОН-}}$ (моль/л) и \bar{M}_n :

$$v = 0,9 \cdot 10^5 (c_{\text{ОН-}} - 0,03) \left(\frac{1}{\bar{M}_n^{0,5}} - 0,015 \right)$$

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность А. И. Кузаеву за помощь в получении гель-хроматограмм и Ю. В. Моисееву за ценные рекомендации по обработке экспериментальных данных.

Поступила в редакцию
14 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. W. S. De Forest, Photoresists. Materials and processes, N. Y., p. 269, 1975.
2. Введение в фотолитографию, под ред. В. П. Лаврищева, «Энергия», 1977, стр. 400.
3. А. М. Ершов, А. С. Мосина, Пласт. массы, 1959, № 2, 65.
4. M. J. Siling, V. I. Kovner, J. Chromatogr., 101, 83, 1974.
5. Von D. Braun, G. Arndt, H. Kammerer, Angew. Makromolek. Chemie, 26, 181, 1972.
6. Д. В. Ван Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 285.

УДК 541.64:547.398

ИНВЕРСИОННАЯ ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ВОДНО-ТОЛУОЛЬНОЙ СМЕСИ

*Куренков В. Ф., Осипова Т. М., Кузнецов Е. В.,
Мягченков В. А.**

Инверсионная эмульсионная полимеризация является перспективным и в то же время мало изученным способом получения водорастворимых полимеров [1]. При этом целесообразно использовать неионогенные эмульгаторы, которые являются эффективными поверхностно активными веществами, устойчивы в кислых и щелочных средах и обладают совместимостью с различными полимерами [2]. Данная работа посвящена изучению закономерностей инверсионной эмульсионной полимеризации акриламида (АА) в водно-толуольной смеси в присутствии оксиэтилированного амида стеариновой кислоты — сантамид-5.

АА марки ч. дважды перекристаллизовывали из бензола, т. пл. 84,5°. $K_2S_2O_8$ марки х.ч. дважды перекристаллизовывали из воды. Толуол марки ч.д.а. сушили пропаренным $CaCl_2$ и перегоняли при 110°. Во всех опытах использовали бидистиллированную воду. $(C_2H_5)_4NBr$ использовали марки «для полярографии», KCl применяли марки х.ч. Полимеризацию осуществляли при постоянной скорости перемешивания (700 об/мин) в среде гелия при 40°. Соотношение фаз вода : толуол = 1 : 4 (по объему). Концентрация эмульгатора [\mathcal{E}] = 2% от массы толуола. Реакцию проводили в трехгорной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и устройством для продувки инертного газа и отбора проб. В колбу загружали толуольный раствор эмульгатора, продували 30 мин. гелием и терmostатировали ($\pm 0,1^\circ$). Вводили водный раствор АА, $K_2S_2O_8$, и ход полимеризации контролировали полярографическим методом [3].

Полимер дважды переосаждали из водных растворов в ацетон и сушили под вакуумом при комнатной температуре до постоянной массы. Вязкостный анализ проводили в вискозиметре Оствальда ($d=0,56 \text{ мм}$) при $30 \pm 0,1^\circ$. Молекулярные массы \bar{M}_n определяли в 1 н. растворе KCl по уравнению [4]: $[\eta] = 3,73 \cdot 10^{-2} \bar{M}_n^{0,66}$, где $[\eta]$ — предельное число вязкости, dl/g .

* В экспериментальной части работы принимала участие С. Г. Валетова.