

УДК 541.(14+24)

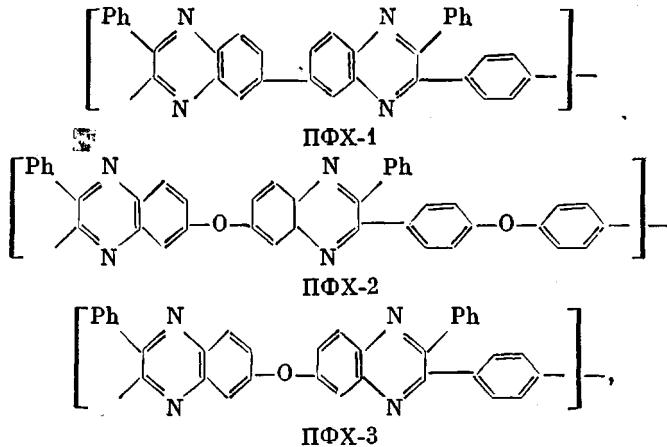
**О ФОТОХИМИЧЕСКОМ СТРУКТУРИРОВАНИИ
ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ АРОМАТИЧЕСКИМИ АЗИДАМИ**

Треушников В. М., Телепнева Т. В., Олейник А. В.,
Сорин Е. Л., Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М.

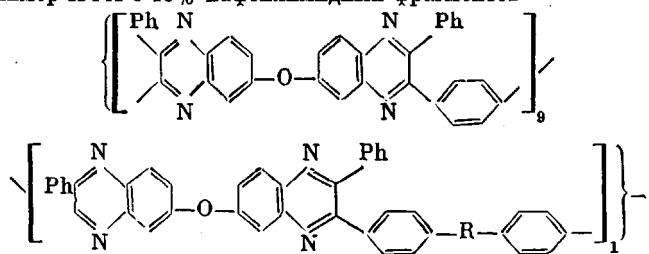
Методами ЭПР, парамагнитного зонда и сенситометрии исследовали механизм фотохимического структурирования некоторых полифенилхиноксалинов в присутствии 2,6-ди(4-азидобензаль)циклогексана. Было обнаружено, что фотохимическое структурирование, приводящее к потере растворимости слоев, происходит в случае некоторых полифенилхиноксалинов только в определенном довольно узком интервале парциальных давлений кислорода. Существуют нижнее и верхнее критические значения давлений, определяющие условия протекания данной реакции. Возможность такого структурирования определяется строением элементарного звена полимера.

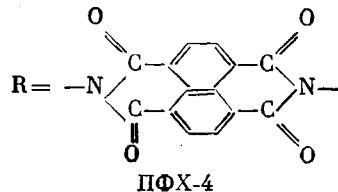
Полифенилхиноксалины (ПФХ), обладая уникальным комплексом таких свойств, как высокая тепло- и термостойкость, хорошая растворимость в органических растворителях, высокие диэлектрические показатели, влаго-, кислото- и щелочестойкость [1], представляют несомненный интерес для электронной промышленности. Одним из возможных вариантов применения этих полимеров может быть создание на их основе светочувствительных материалов, сочетающих в себе свойства фоторезиста и диэлектрика [2]. Использование того или иного материала в качестве фоторезиста в первую очередь определяется возможностью осуществления в слоях фотохимических процессов, приводящих к дифференцированной растворимости облученных и не облученных участков слоя. Цель настоящей работы — выявление возможных механизмов фотохимического структурирования немодифицированных ПФХ, приводящих к потере их растворимости.

Исследовали ПФХ со следующими структурными формулами элементарного звена:



а также сополимер ПФХ с 10% нафтилимидных фрагментов





Молекулярная масса ПФХ находилась в пределах 150 000 – 300 000. В качестве светочувствительной компоненты использовали 2,6-ди(4'-азидобензаль)циклогексанон (ДЦГ) в количестве 3–10% от веса полимера. Слои получали следующим образом: 600 мг ПФХ растворяли в 12–15 мл смеси хлороформа и симметричного тетрахлорэтана в соотношении 4 : 1 и добавляли в необходимом количестве диазид. Полученный раствор наносили центрифугированием на стеклянные подложки или пленки из лавсана (для снятия спектров ЭПР) и сушили при различных температурах в интервале 20–130° для удаления растворителя. Получали пленки толщиной 0,8–2,0 мкм. Экспонировали слой лампами типа КГММ-110-1000, ДРК-120 и ДРШ-250 через стеклянные светофильтры, не пропускающие свет с длинами волн короче 320–330 нм, в специальной кювете, позволяющей менять в широких пределах парциальное давление кислорода.

При изучении механизма фотохимического структурирования ПФХ в присутствии ДЦГ использовали методы ЭПР, парамагнитного зонда и сенситометрии. Получили зависимости светочувствительности слоев ПФХ с ДЦГ и выхода стабилизованных радикалов, образующихся при фотолизе ДЦГ в слоях, от парциального давления кислорода, интенсивности света, режима сушки слоев, толщины слоя и концентрации диазида в слоях. Методика определения светочувствительности слоев описана в работе [3]. Спектры ЭПР стабилизованных радикалов (рис. 1), как и в работах [2, 4], представляли как наложение двух линий – симметричной синглетной и асимметричной, характерной для перекисных радикалов. Интенсивности симметричной и асимметричной линий спектров ЭПР рассчитывали отдельно.

Из четырех исследованных систем ПФХ с ДЦГ только в случае двух полимеров (ПФХ-1 и ПФХ-2) были обнаружены фотохимические процессы, приводящие к потере растворимости слоев. Процессы, приводящие к потере растворимости слоев ПФХ-1 и ПФХ-2 с ДЦГ, реализуются в сравнительно узком интервале парциальных давлений кислорода, приблизительно от 1–3 до $(1-3) \cdot 10^3$ Па. Светочувствительность слоев падает не менее чем в 24 раза при парциальных давлениях кислорода, превышающих верхнее критическое значение указанного выше интервала. В области парциальных давлений кислорода, меньших нижнего критического значения, хотя и наблюдается в ряде случаев (с содержанием ДЦГ в слоях, больших 5% от веса полимера) потеря растворимости слоев ПФХ с ДЦГ после их облучения, однако получить качественные покрытия не представляется возможным. При проявлении в хлороформе эти слои сильно набухают и часть полимера, вероятно, из них «вымывается», при этом слои становятся пористыми, т. е. не способными защищать подложку от действия агрессивных сред. Зависимость светочувствительности слоев системы ПФХ-2 с ДЦГ от концентрации диазида в области парциальных давлений кислорода от 1–3 до $(1-3) \cdot 10^3$ Па приведена на рис. 2. Зависимости светочувствительности этих систем от температуры сушки слоев не было замечено.

Отсутствие фотохимических процессов, приводящих к потере растворимости слоев системы ПФХ – ДЦГ, при облучении их при парциальных давлениях кислорода, больших $(1-3) \cdot 10^3$ Па, может быть объяснено ингибирующим действием на эти процессы молекуларного кислорода. На рис. 3 приведена зависимость интенсивности асимметричной линии спектров ЭПР радикалов, образующихся при фотолизе ДЦГ в слоях ПФХ, от парциального давления кислорода. Видно, что резкое увеличение интенсивности асимметричной линии происходит при давлениях, соответствующих верхнему значению указанного выше интервала. Согласно работам [3, 4], образование радикалов со спектром ЭПР, как на рис. 1, а, является причиной кинетической остановки химической реакции структурирования полимеров, находящихся в композиции с азидом. В работе [5] показано, что для слоев системы циклизованный натуральный каучук (ЦНК) – ДЦГ кинетические кривые ингибирования кислородом реакции сшивания полимера

Рис. 1. Спектр ЭПР радикалов, образующихся при фотолизе ДЦГ в слоях ПФХ (а), и составляющие спектра (б, в). б — симметричная синглетная, в — асимметрическая линии

Рис. 2. Зависимость светочувствительности слоев ПФХ-2 с ДЦГ от концентрации ДЦГ

Рис. 3. Зависимость интенсивности асимметрической линии спектров ЭПР радикалов, образующихся при фотолизе ДЦГ в слоях ПФХ-2, от парциального давления кислорода

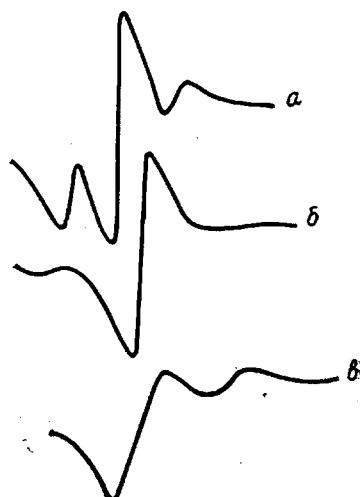


Рис. 1

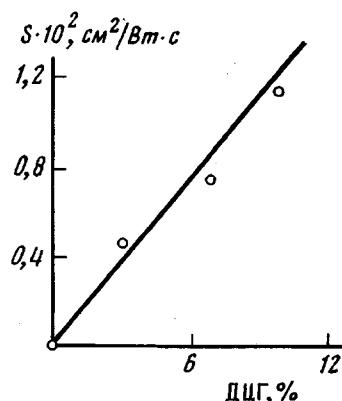


Рис. 2

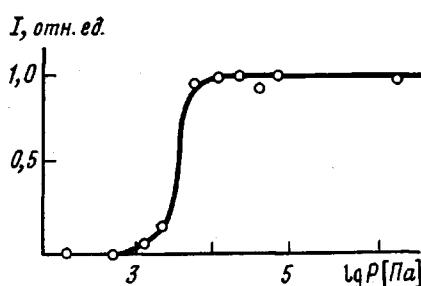


Рис. 3

диазидом и образования предположительно перекисных радикалов (радикалов со спектром ЭПР, как на рис. 1, в) совпадают.

При фотолизе ДЦГ в слоях ПФХ при парциальных давлениях кислорода, больших $(1-3) \cdot 10^3$ Па, образуются в ряде случаев не только парамагнитные продукты фотоокисления азидов, но и диамагнитные, также исключающие возможность инициирования реакции структурирования полимера. Об образовании диамагнитных продуктов в слоях можно судить по увеличению интенсивности сигнала ЭПР после прогревания слоев при $100-120^\circ$ (рис. 4). В слоях ПФХ с ДЦГ выход диамагнитных продуктов фотоокисления ДЦГ может значительно ($\sim 4,5$ раза) превышать выход парамагнитных продуктов. Интересно, что и при облучении слоев ПФХ с ДЦГ при парциальных давлениях кислорода в интервале $(1-3)-(1-3) \cdot 10^3$ Па также наблюдается образование диамагнитных продуктов фотоокисления ДЦГ. Однако выход их в этом случае много меньше, чем при облучении на воздухе (рис. 4).

Уменьшение светочувствительности слоев указанных выше ПФХ с ДЦГ при парциальных давлениях кислорода, меньших 1–3 Па, может быть, согласно работам [3, 6], объяснено изменением механизма реакции нитренов (первичных продуктов фотолиза азидов) с полимером. При облучении при парциальных давлениях кислорода, меньших 1–3 Па, при фотолизе ДЦГ в слоях ПФХ нитрены образуются и реагируют с полимером в синглетном состоянии [2]. Реакция идет по нерадикальному механизму и к образованию свободных радикалов не приводит. Основными продуктами в данном случае являются так называемые динит-

реновые мостики — продукты внедрения динитренов по связям С—Н полимера (вторичные амины). Казалось бы, образование динитреновых мостиков в слое должно приводить к образованию сплошного полимера. Однако следует иметь в виду, что динитреновые мостики при фотолизе диазидов в слоях полимера могут образовываться не только между элементарными звенями двух разных молекул полимера, но и между элементарными звенями одной и той же макромолекулы полимера [6]. Это позволяет объяснить низкую светочувствительность слоев всех ПФХ с ДЦГ при парциальных давлениях кислорода, меньших 1–3 Па, недостаточно высокой концентрацией межмолекулярных спивок для образования трехмерной молекулярной сетки, нерастворимой в хлороформе.

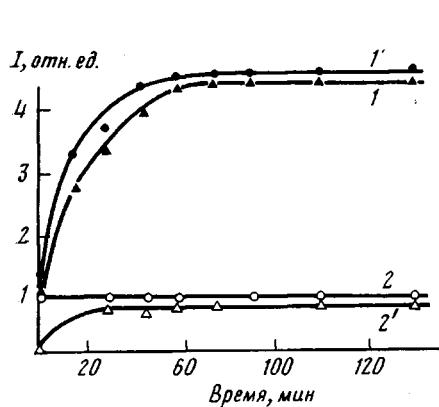


Рис. 4

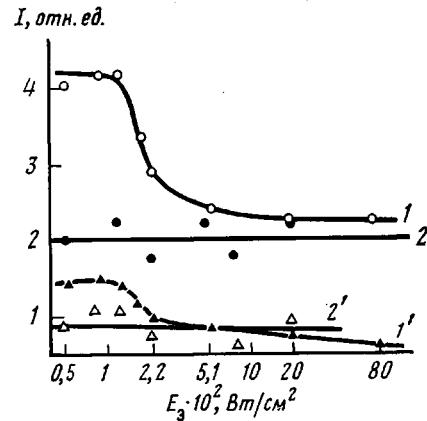


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость интенсивностей симметричной (1, 2) и асимметричной (1', 2') линий спектров ЭПР радикалов, образующихся при фотолизе ДЦГ в слоях ПФХ-2, от времени нагревания при 120° после облучения. 1, 1' — для слоев, облученных на воздухе; 2, 2' — для слоев, облученных при парциальных давлениях кислорода в интервале (1–3)–(1–3)·10³ Па

Рис. 5. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР стабилизированных радикалов, образующихся при фотолизе ДЦГ в слоях ПФХ-3, от интенсивности облучения: 1, 1' — симметричная и асимметричная линии слоев толщиной 1,8 мкм; 2, 2' — симметричная и асимметричная линии слоев толщиной 1,1 мкм

При парциальных давлениях кислорода, больших 1–3 Па, нитрены с полимером реагируют в триплетном состоянии, поскольку триплетное состояние основное, а молекулярный кислород — эффективный тушитель возбужденных синглетных состояний [2, 7]. В триплетном состоянии нитрены отрываются от связей С—Н полимера атомы водорода и тем самым приводят к образованию радикальных центров на ПФХ, о чем и свидетельствуют результаты, полученные методом ЭПР. Эти радикальные центры и инициируют процесс, приводящий в конечном счете к потере растворимости слоев ПФХ в хлороформе. Вероятно, основной составляющей этого процесса не является реакция рекомбинации радикальных центров непосредственно в той микрообласти (клетке), в которой они образовались при разложении диазида.

Как уже отмечено выше, в случае ПФХ распределение диазида в слоях неблагоприятно для образования поперечных связей (спивок) между элементарными звенями разных молекул полимера по нерадикальному механизму. В отсутствие миграции радикальных центров в слоях их рекомбинация в клетке, как и в случае нерадикального механизма, не может привести к образованию достаточной для потери растворимости в хлороформе концентрации межмолекулярных спивок. В связи с этим считаем, что процесс фотохимической модификации ПФХ, приводящий к потере растворимости, связан с выходом радикальных центров из клетки и последующей миграцией в слое, сопряженной с превращением одних функциональных групп полимера в другие. Не исключено, что этим процессом будет окисление ПФХ по хорошо известному механизму цепной реакции.

Выше уже отмечалось, что из четырех исследованных нами полимеров только в слоях ПФХ-1 и ПФХ-2 обнаружены процессы, приводящие к потере растворимости слоя после облучения. Отсутствие потери растворимости в слоях ПФХ-3 и ПФХ-4 с ДЦГ может быть связано либо с малой вероятностью выхода радикальных центров из клетки в случае этих полимеров, либо низкой эффективностью указанной выше модификации ПФХ для потери растворимости слоев в хлороформе. Последнее, в частности, может быть объяснено неодинаковым действием молекулярного кислорода на ПФХ, имеющие различное строение элементарного звена, по аналогии с тем, что наблюдается при термоокислительной деструкции, установленной ранее в работах [8, 9].

Интенсивность сигнала ЭПР стабилизированных радикалов, образующихся при фотолизе ДЦГ в слоях ПФХ-3, сформированных при различных температурах сушки

Температура сушки слоев, °C	Относительная интенсивность линий при значении E_3 , Вт/см²			
	0,20		0,0057	
	симметричная линия	асимметрическая линия	симметричная линия	асимметрическая линия
20	1	1	1	1
50	0,5	0,45	0,5	1
75	0,8	0,8	0,7	0,9
125	0,5	0,5	0,3	0,35

Поскольку образование стабилизированных радикалов при фотолизе ДЦГ в слоях ПФХ (рис. 1) одна из основных причин кинетической остановки фотохимической реакции структурирования полимеров, представляло интерес выяснить, какие еще факторы кроме парциального давления кислорода и в какой степени ответственны в случае ПФХ за выход этих радикалов. На примере слоев ЦНК и ПС с различными азидаами ранее было показано, что выход этих радикалов в значительной степени зависит от интенсивности света и температуры сушки слоев, определяющей плотность упаковки полимера в слое и соответственно подвижность нитренов [10, 11]. Нами найдено, что в случае ПФХ от температуры сушки слоев выход стабилизированных радикалов при фотокислении ДЦГ хотя и зависит, но не в такой степени, как в случае ПС и ЦНК (таблица). При изменении температуры сушки слоев ПФХ от 20 до 125° выход радикалов уменьшается всего в ~2 раза, тогда как в случае ПС и ЦНК – не менее чем в 10–15 раз [11]. Вероятно, температура сушки слоев в случае ПФХ не оказывает существенного влияния на плотность упаковки полимера в слое, что подтверждают измерения времени корреляции вращательного движения τ_k парамагнитного зонда (ПЗ) – азотокислого радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида. При всех температурах сушки τ_k ПЗ в случае ПФХ составляет $(2,4 \pm 0,3) \times 10^{-9}$ с, тогда как в случае ЦНК с уменьшением температуры сушки от 90 до 20° τ_k ПЗ возрастает от $1 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-8}$ с, т. е. в 5 раз [10].

В значительно меньшей степени по сравнению с ЦНК влияет на выход стабилизированных радикалов в слоях ПФХ с ДЦГ интенсивность света. На рис. 5 приведены зависимости интенсивностей симметричной и асимметричной линий спектра ЭПР радикалов, образующихся при фотолизе ДЦГ в слоях ПФХ на воздухе, от интенсивности света. В случае слоев с толщиной 1,1 мкм выход радикалов от интенсивности света практически не зависит, а с толщиной 1,8 мкм с увеличением интенсивности света наблюдается уменьшение интенсивности асимметричной линии не более чем в 2 раза. В слоях ЦНК с ДЦГ (с толщинами, большими 1,5 мкм и высушеными при 80–110°) с увеличением интенсивности света выход перекисных радикалов (радикалов, спектр ЭПР которых представлен асимметричной линией) сокращается практически до

нуля. Согласно работе [7], слабая зависимость выхода стабилизированных радикалов от интенсивности света может быть связана с большей по сравнению с ЦНК концентрацией растворенного кислорода в слоях ПФХ. Последнее может быть следствием, в частности, меньшей плотности упаковки полимера в слое в случае ПФХ. Метод ПЗ свидетельствует о большем свободном объеме в ПФХ, чем в ЦНК. В слоях ПФХ τ_k ПЗ меньше в ~ 10 раз, чем в слоях ЦНК, несмотря на то, что жесткость ПФХ явно больше, чем ЦНК.

Таким образом, из всех рассмотренных в настоящей статье факторов, позволяющих управлять фотохимическими превращениями ДЦГ в слоях ПФХ, наиболее действенным является парциальное давление кислорода в окружающей слой атмосфере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кронгауз Е. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 1, с. 226.
2. Трушников В. М., Фролова Н. В., Калякин Н. В., Олейник А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1443.
3. Трушников В. М., Зеленцова Н. В., Олейник А. В. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1984, т. 29, № 3, с. 226.
4. Трушников В. М., Зеленцова Н. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1400.
5. Трушников В. М., Померанцева Л. Л., Фролова Н. В., Олейник А. В. Журн. прикл. спектроскопии, 1979, т. 30, № 5, с. 929.
6. Трушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В., Семчиков Ю. Д. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1979, т. 24, № 15, с. 388.
7. Трушников В. М., Зеленцова Н. В., Олейник А. В. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1984, т. 29, № 3, с. 226.
8. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Берлин А. М., Кронгауз Е. С., Кофман Н. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 638.
9. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 93.
10. Зуева Т. А., Трушников В. М., Руббах Ц. Н. Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии, 1983, т. 28, № 1, с. 115.
11. Олейник А. В., Зеленцова Н. В., Трушников В. М., Семчиков Ю. Д. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 769.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
23.II.1985

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

ON PHOTOCHEMICAL STRUCTURIZATION OF POLYPHENYLQUINOXALINES WITH AROMATIC AZIDES

Treushnikov V. M., Telepneva T. V., Oleinik A. V., Sorin Ye. L.,
Korshak V. V., Krongauz Ye. S., Belomoina N. M.

Summary

The mechanism of photochemical structurization of some polyphenylquinoxalines in the presence of 2,6-di(4'-azidobenzal)cyclohexanone has been studied by ESR, spin probe and sensitometry methods. Photochemical structurization resulting in the loss of solubility of layers is shown to proceed only for some polyphenylquinoxalines in certain rather narrow range of oxygen partial pressures. There exist the lower and upper critical values of pressures affecting the conditions of the particular reaction. The possibility of such structurization depends on the structure of the repeating unit of a polymer.