

УДК 541.64:543.422.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕ ПОЛИ(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТИМАИДА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

© 1995 г. Ю. Г. Баклагина*, В. П. Склизкова*, В. В. Кудрявцев*, Н. Д. Кожурникова*,
В. В. Клечковская**, Л. Г. Янусова**, Н. Д. Степина**, Л. А. Фейгин**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
117333 Москва, Ленинский пр., 59

Поступила в редакцию 01.11.94 г.

Методом Ленгмюра-Блодже на кремниевые подложки нанесены мультислойные пленки полиимидного форполимера – цетилового эфира (4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты. В процессах термической и химической имидизации эфира полиамидокислоты из объема пленки удаляются длинноцепные молекулы цетилового спирта и образуется поли(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитимид (полиимид ПМ) упорядоченной структуры. На основании проведенных электронографических исследований взаимная упаковка макроцепей полиимиды ПМ описана в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 6.31$, $b = 3.97$, $c = 32 \text{ \AA}$. Показана возможность включения бислоев форполимера полиимиды ПМ в сверхрешетку в чередовании с бислойми бегената кадмия. Методом малоуглового рентгеновского анализа сверхрешеток получена информация о толщине бислоя форполимера ПМ ($43 \pm 1 \text{ \AA}$).

Серьезной проблемой для практического применения пленок Ленгмюра-Блодже (ЛБ) в различных областях современной техники, в том числе в микроэлектронике, является недостаточная стабильность их свойств. Полимерные ЛБ-пленки отличаются более высокой термической, механической и химической стабильностью, чем ЛБ-пленки, получаемые из низкомолекулярных соединений. В последнее время большое внимание уделяется изучению ЛБ-пленок из полиимидов, полиамидоимидов, полибензимидазолов, полибензоксазолов, полибензтиазолов и т.д., химическое строение которых обеспечивает им превосходные термические свойства [1 - 7]. Полиимиды позволяют сравнительно просто получить ультратонкие монослои (от 4 до 6 \AA), сохраняющие стабильность до 400°C . Они могут использоваться в микро- и наноэлектронике в качестве термостойких изоляционных, фоточувствительных и мембранных материалов.

Наиболее активно работы в области использования полиимидных ЛБ-пленок в микроэлектронике ведутся в Японии, где впервые развит метод их приготовления [7 - 10]. В работах [2, 10 - 13] наиболее полно изучен полиимид, получаемый на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПИ ПМ). Формирование ЛБ-полиимидных пленок осуществляется в несколько стадий: сначала получают мономолекулярный слой на поверхности воды из

алкиламмониевой соли или алкилового эфира полииамидокислоты (при этом имеются в виду достаточно длинные алифатические радикалы), после многоразового переноса таких монослоев на твердую подложку проводится термическая или химическая имидизация форполимера, которая сопровождается удалением из ЛБ-пленки алифатических цепей соответственно амина или спирта. Получение качественной ПИ-пленки зависит от способа нанесения и структуры подложки, толщины ЛБ-пленки и способа имидизации, от строения аммониевой соли или эфира полииамидокислоты и, безусловно, от химического и конформационного строения основной цепи форполимера. Все эти факторы довольно подробно изучались с привлечением целого ряда физических методов: ИК- и УФ-спектроскопии, эллипсометрии, малоугловых рентгеновских исследований, электронной микроскопии и т.д. [2 - 5, 13 - 15].

Было показано [2, 3, 10], что в зависимости от строения цепи полиимida и полииамидоимида в ЛБ-пленках возникают слоевые структуры и толщина одного слоя меняется в пределах 4 - 6 \AA , а метод сканирующей тунNELьной микроскопии [12, 14] позволил идентифицировать отдельные полимерные фрагменты на поверхности высокоориентированного пиролитического графита. В ряде работ был отмечен факт кристаллизации полиимидных ЛБ-пленок, однако сведения о структурных характеристиках пленок как на стадии

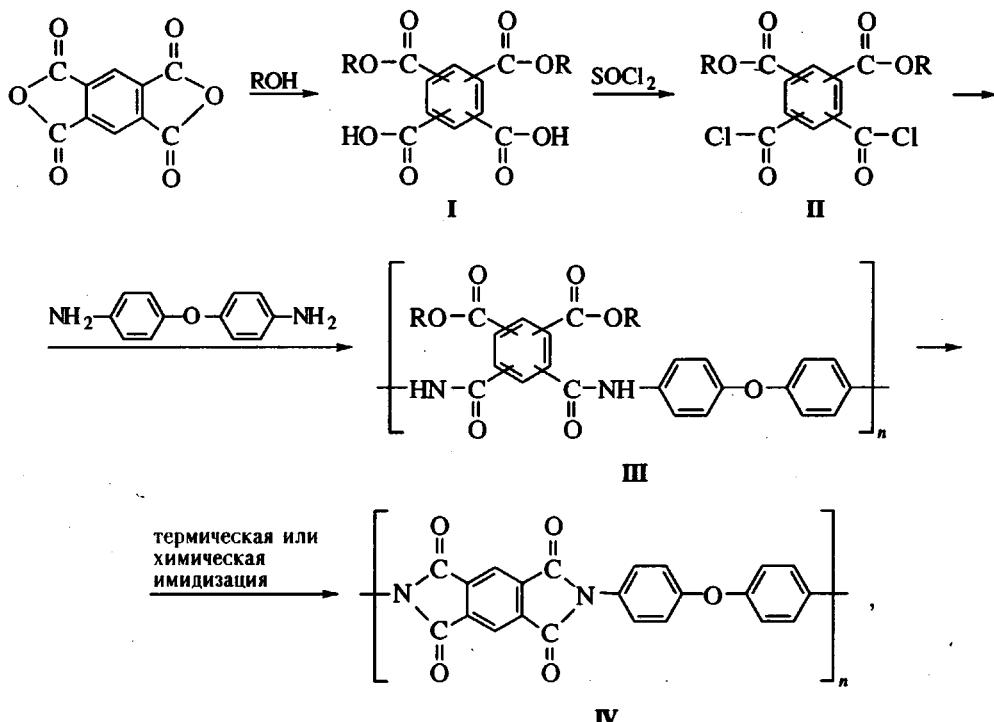
форполимера, так и после процесса имидизации в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – получение и структурное исследование ЛБ-пленок форполимера ПИ ПМ и сверхрешеток, полученных чередованием слоев форполимера ПИ ПМ и слоев бегената кадмия, а также сравнительное изучение взаимной упаковки полиимидных цепей ПМ в

кристаллических доменах после имидизации форполимера ПИ ПМ в ЛБ- и макропленках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амфи菲尔ный полиимидный форполимер – цетиловый эфир (4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты – получали по аналогии со схемой, приведенной в работе [6], в три стадии:



где $R = -(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$.

На первой стадии взаимодействием пиromеллитового диангидрида с цетиловым спиртом получали смесь *пара*- и *мета*-изомеров дицетилового эфира пиromеллитовой кислоты (I). На второй стадии взаимодействием смеси изомеров в растворе в гексаметилфосфорамиде с хлористым тионилом получали хлорангидрид дицетилата пиromеллитовой кислоты (II). На третьей стадии поликонденсацией в растворе (II) с диаминодифениловым эфирем в ДМАА получали форполимер полиимida (III). Форполимер выделяли в виде мелкодисперсного порошка, высадив его из реакционной смеси в воду, с последующим высушиванием.

ЛБ-пленки форполимера получали на установке "Langmuir-Trough" фирмы "Joyce Loeble". В качестве субфазы использовали воду (тридистиллят). На поверхность субфазы наносили раствор 1 мг/мл смеси цетилового спирта и цетилового эфира (4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты (в молярном соотношении 1 : 1) в смешанном растворителе хлороформ – ДМАА (в объемном соотношении 1 : 1). Скорость поджа-

тия монослоя на субфазе 0.01 мг/мин. Перенос пленки на гидрофобную подложку осуществляли методом Ленгмюра–Блодже при поверхностном давлении 35 мН/м со скоростью лифта 5 мм/мин. Число наносимых бислоев менялось в пределах 40 – 60. ПИ ПМ (IV) получали постепенным нагреванием в атмосфере аргона до 400°C (термический метод) или выдерживанием в смеси уксусного ангидрида и пиридинина (химический метод) образцов, нанесенных на подложку. В процессе имидизации происходит элиминирование из форполимера длинноцепочных углеводородных радикалов в виде цетилового спирта, удаление их из объема полимера и уплотнение мультислойной пленки [2, 6].

Малоугловое рентгеновское исследование полученных пленок проводили на дифрактометре с позиционно-чувствительным детектором "Амур-К" с угловым разрешением детектора 0.02° (рентгеновская трубка БСВ-22 с медным анодом и никелевым фильтром, с напряжением на трубке 30 кВ). Для оценки характера взаимного расположения молекул в слое использовали методы дифракции электронов "на отражение" (ДЭВЗО) и "на просвет"

(ДЭВР). В последнем случае пленки (до 40 монослоев) наносили на углеродные сеточки. Электронограммы снимались на электронографе ЭМР-102 при ускоряющем напряжении 75 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены π - A -изотермы зависимости между поверхностным давлением и площадью на единицу повторяющегося звена. Площадь, приходящаяся на повторяющееся звено, в плотном монослое эфира полиамидокислоты, оцененная по π - A -изотерме, составляет 82 \AA^2 . Однако на твердую подложку такой монослой методом Ленгмюра-Блодже не переносится. Перенести монослой на подложку методом вертикального лифта удалось, добавив в монослой на субфазе цетиловый спирт. На рис. 1 приведены также π - A -изотермы цетилового спирта и смеси эфира полиамидокислоты с цетиловым спиртом (при молярном соотношении 1 : 1). Площадь, приходящаяся на повторяющееся звено форполимера с учетом цетилового спирта, составляет 98 \AA^2 . Разумно полагать, что каждое мономерное звено форполимера связано с одной молекулой цетилового спирта. После дальнейшей имидизации нами были получены однородные мультислойные пленки полиимида.

Дифракционные картины малоуглового рентгеновского рассеяния, полученные от мультислойных пленок форполимера, ввиду малого контраста электронной плотности поперек монослоя содержали лишь один размытый рефлекс, отвечающий периоду порядка $43 - 44 \text{ \AA}$ (рис. 2).

Чтобы с большей уверенностью судить о характере упаковки слоев в ЛБ-пленке перед процессом имидизации, толщина монослоя форполимера уточнялась по результатам рентгеновской дифракции от сверхрешетки, включающей чередующиеся слои форполимера и бегената кадмия, используемого в качестве контрастирующего слоя. Для приготовления сверхрешетки на кремниевую подложку наносили пять бислоев бегената кадмия и затем поочередно семь раз бислой форполимера и бислой бегената кадмия (рис. 3а). Крайние рентгеновской дифракции от таких образцов (рис. 3б) содержали не только серию брэгговских рефлексов от сверхрешетки с периодом 102 \AA , но и рефлексы от подслоя бегената кадмия с периодом 59 \AA , явившиеся в данном случае реперными для оценки периода бислоя форполимера. Найденная по этим данным толщина бислоя форполимера, равная 43 \AA , соответствует обнаруженному ранее (рис. 2) слоевому периоду для мультислойной пленки форполимера и позволяет сделать предположение о симметричной бислойной упаковке (Y-тип) цепей форполимера.

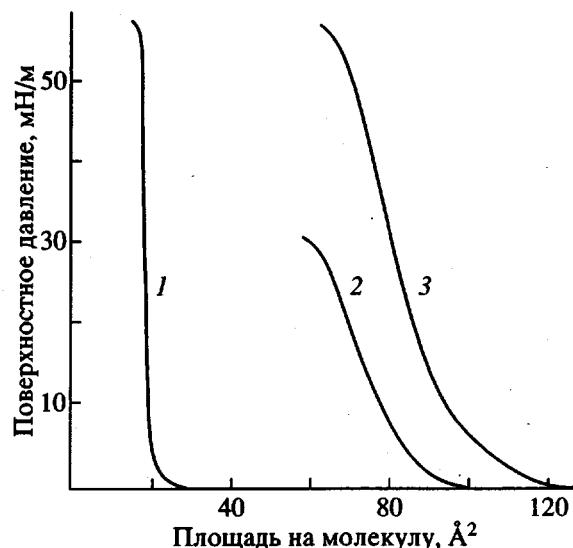


Рис. 1. π - A -изотермы цетилового спирта (1), эфира полиамидокислоты (2) и смеси эфира полиамидокислоты с цетиловым спиртом (молярное соотношение 1 : 1) (3).

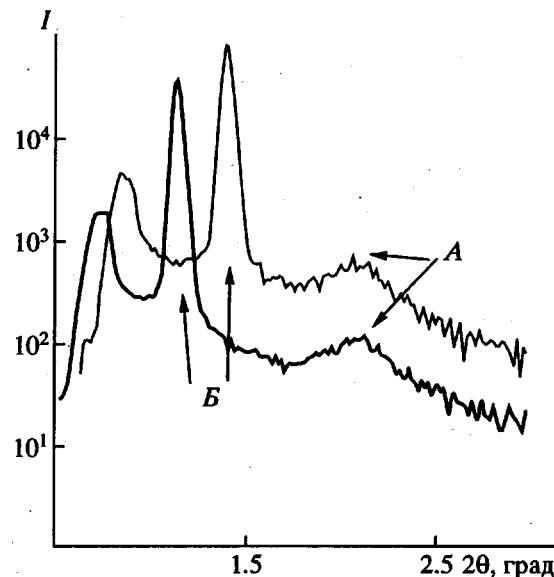


Рис. 2. Рентгеновская малоугловая дифракционная картина от системы бислоев (диффузные рефлексы А и реперные рефлексы Б).

Электронографическое исследование ЛБ-пленок форполимера подтвердило наличие ближнего порядка во взаимной укладке макроцепей в бислой форполимера. Сопоставление полученных нами дифракционных данных и площади, приходящейся на мономерное звено в плотном монослое, позволяет предположить, что молекулы цетилового спирта заполняют промежутки между углеводородными радикалами форполимера, что способствует упорядочению структуры монослоя и придает ей стабильность. Так,

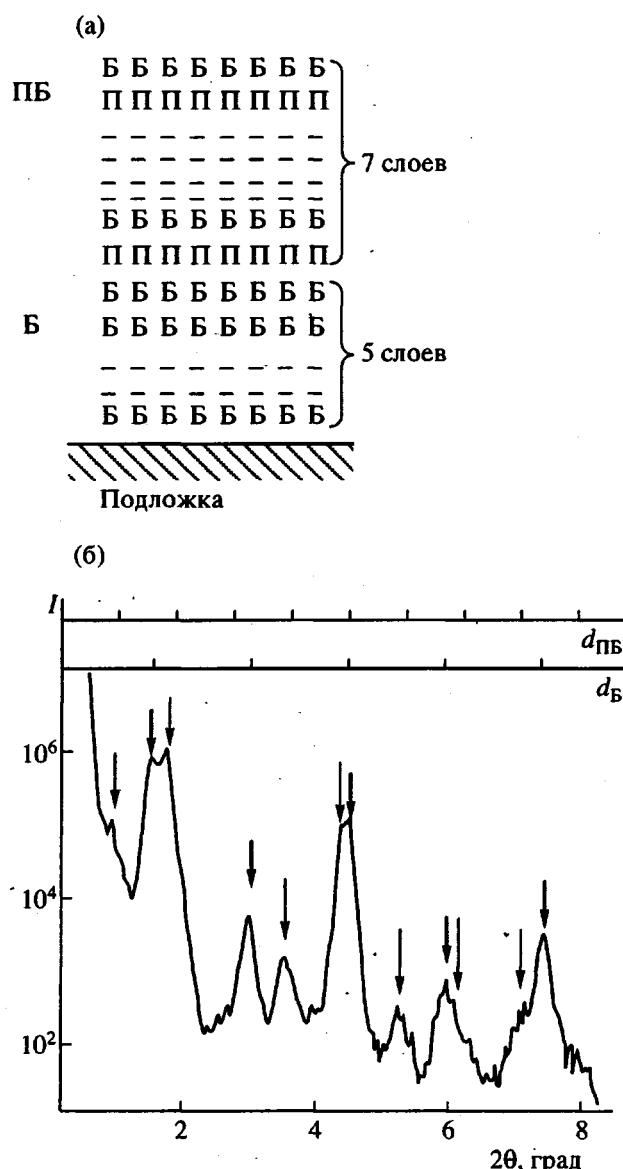


Рис. 3. Схема формирования сверхрешетки из бислоев форполимера ПМ (П) и бегената кадмия (Б) (а) и рентгеновская малоугловая дифракционная картина от сверхрешетки (б). Стрелками соответствующей толщины указаны рефлексы, относящиеся к периодичности бислоев форполимера в сверхрешетке ($d_{\text{ПВ}}$ – тонкая линия) и периодичности бислоев бегената кадмия ($d_{\text{Б}}$ – жирная линия).

рентгеновские исследования мультислойной ЛБ-пленки цетилового эфира полиамидокислоты ПМ и сверхрешетки после года хранения при комнатной температуре не выявили изменений периода упаковки слоев форполимера.

Отличие в характере упаковки цепей форполимера в макропленках, полученных путем полива на стекло или металл и имеющих толщину 20 - 60 мкм, от упаковки амфи菲尔ного форполимера ПМ в ЛБ-пленке, проявляется при сравне-

нии дифракционных картин. Ранее было показано, что в макропленках форполимера возникает мезоморфная структура, которая характеризуется дальним порядком в направлении полимерных цепей и азимутальной разупорядоченностью в расположении этих фрагментов в перпендикулярной плоскости [16, 17]. На дифракционной картине в этом случае четко виден рефлекс в области $2\theta = 5^\circ$ и аморфное гало в области углов отражения $2\theta = 15^\circ - 25^\circ$. Для ориентированной макропленки малоугловой (первый) рефлекс перемещается в меридиональную область отражения, становится более четким и появляются рефлексы более высоких порядков, а в экваториальной области по-прежнему фиксируется только аморфное гало.

При формировании ЛБ-пленок цетилового эфира полиамидокислоты происходит принудительная ориентация фрагментов форполимера и взаимная упаковка цепей. Как было показано выше, при перенесении форполимерной пленки на твердую подложку формируется бислойная структура Y-типа, что при межслоевых контактах уже на стадии форполимера может способствовать образованию зародышей дальнейшей кристаллизации ПМ (рис. 4).

Для картин электронной дифракции от ЛБ-пленок форполимера, кроме пика в области $2\theta = 5^\circ$, характерно появление, хотя и достаточно широких, отражений в области $2\theta = 10^\circ - 25^\circ$ и $25^\circ - 27^\circ$, что указывает на возникновение в бислое форполимера устойчивой межмолекулярной упорядоченности. Размер таких доменов (агрегатов) достаточно велик и, возможно, стабилизируется уже на стадии формирования пленки форполимера на субфазе благодаря увеличению как жесткости цепи за счет амфи菲尔ных привесков, так и плотной упаковке в полимерном слое за счет сетки водородных связей между цепями. На рис. 5 представлена модель-схема упаковки цепей форполимера при формировании ЛБ-пленки.

При отжиге химически и термически имидизованных ЛБ-пленок форполимера положение рефлексов на электронограммах практически не меняется. В процессе имидизации постепенно возрастает число рефлексов и уменьшается их полуширина, что связано с увеличением размера кристаллических доменов в ЛБ-пленке (до 150 - 200 Å вдоль полимерной цепи и до 100 Å в поперечном направлении). Присутствие на электронограммах рефлексов $00l$, соответствующих меридиональным рефлексам ориентированных макропленок и волокон ПИ ПМ, свидетельствует об ориентации цепей в плоскости пленки. Заметим, что ориентация макроцепей в плоскости пленки наблюдалась ранее (при определенных режимах сушки и отжига) и в макропленках ПИ ПМ, не подвергнутых ориентационной вытяжке [16, 18].

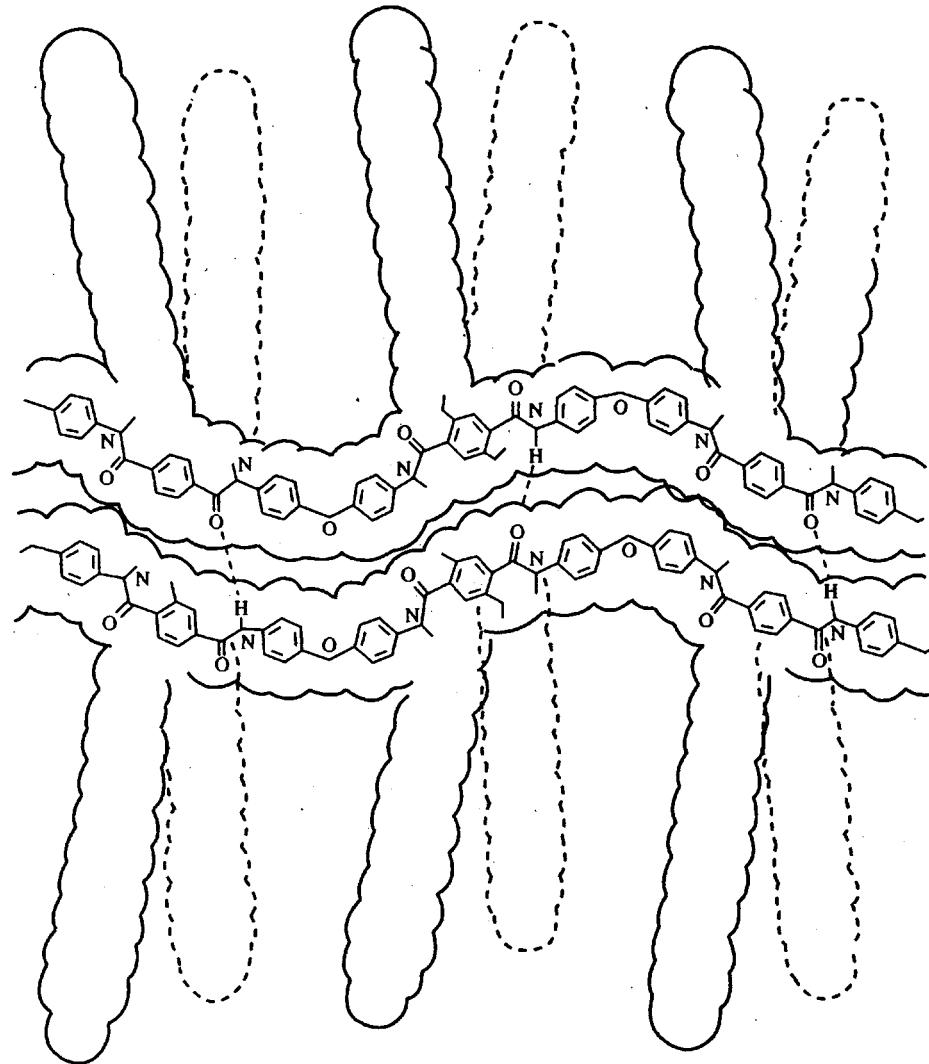


Рис. 4. Схема формирования межмолекулярных контактов в бислойной структуре.

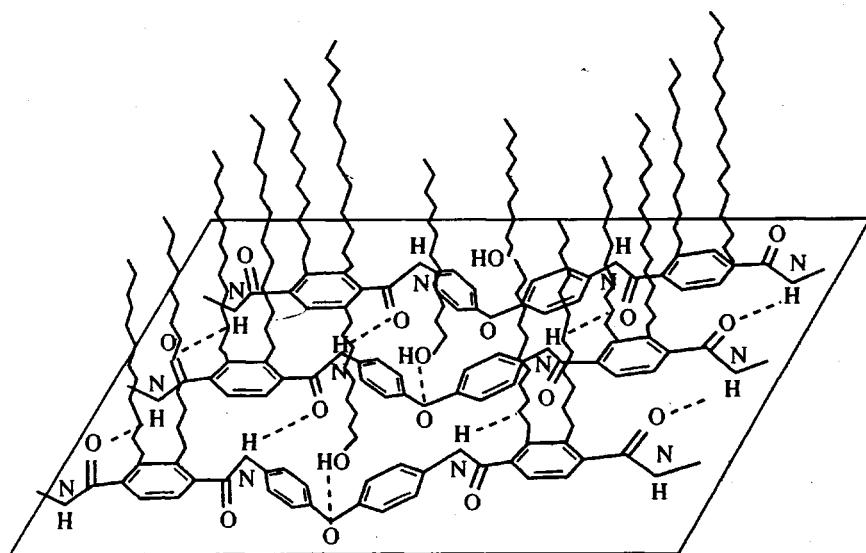


Рис. 5. Схема формирования межмолекулярных водородных связей в упорядоченных доменах монослоя форполимера.

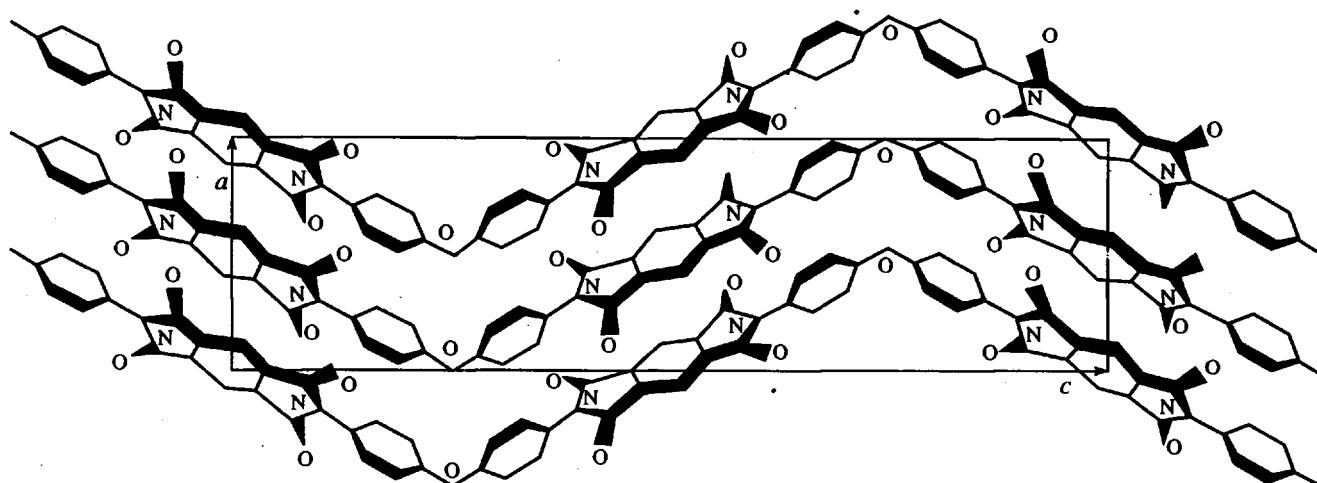


Рис. 6. Взаимная упаковка цепей ПИ ПМ для ромбической ячейки в проекции на плоскость ac .

Анализ дифракционных картин свидетельствует о том, что структура ЛБ-пленок не зависит от числа слоев и температуры имидизации полимера. Для образцов ПМ ранее были предложены два варианта кристаллических ячеек: ромбическая с параметрами $a = 6.31$, $b = 3.97$ и $c = 32 \text{ \AA}$ и моноклинная с параметрами $a = 5.96$, $b = 4.66$ и $c = 32.9 \text{ \AA}$ и $\gamma = 100^\circ$ [19, 20]. В таблице сопоставлены значения межплоскостных расстояний, рассчитанных

Экспериментальные и теоретические значения межплоскостных расстояний для полиимидных ЛБ-пленок и макропленок, а также для пленок ЛБ-форполимера

hkl	$d_{\text{эксп}} \text{ЛБ}, \text{\AA}$	$d_{\text{эксп}} \text{, \AA}$	$d_{\text{теор}}, \text{\AA}$	$d_{\text{эксп}} \text{ЛБ-фор-пополимера, \AA}$
002	16.00	16.00	16.0	
101	6.21	6.21	6.18	
102	5.87	5.88	5.90	
008	4.02	4.00	4.00	
010	—	3.97	3.97	5.8 - 6.2
107	—	3.75	3.71	
108	3.38	3.38	3.38	
1010	3.2	—	3.2	3.9 - 4.1
016	—	3.14	3.17	
1010	2.85	2.87	2.88	3.2 - 3.5
118	2.51	2.59	2.58	
212	2.40	2.45	2.45	
216	2.20	2.21	2.24	
300	2.07	2.14	2.10	
310	1.89	1.88	1.88	
122	1.70	1.69	1.68	
220	1.70	1.69	1.68	
221	1.49	1.49	1.47	

нами из электронограмм для ЛБ-пленок с экспериментальными и теоретическими значениями, полученными ранее при рентгеновском исследовании макропленок ПМ. Расчеты показали, что в ЛБ-пленках полиимida реализуется ромбическая ячейка (рис. 6) [21].

Таким образом, проведенное исследование указывает на то, что взаимная упаковка цепей форполимера ПМ в ЛБ-пленках более совершенна, чем их упаковка в макропленках. В процессе термической циклизации в упорядоченных доменах ЛБ-пленок заметных структурных перестроек не наблюдается. Однако при этом отмечается рост упорядоченных областей и кристаллизация доменов ПИ ПМ с образованием структуры, аналогичной кристаллической структуре макрообразцов (как пленок, так и волокон). Сравнивая дифракционные картины ЛБ- и макропленок, можно сделать вывод о том, что кристаллическая структура ПИ ПМ в ЛБ-пленке более совершенна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kakimoto M., Nishikata Y. // Sen-i Gakkaishi-Fiber. 1990. V. 46. № 8. P. 361.
2. Nishikata Y., Konishi T., Morikawa A., Kakimoto M., Imai Y. // Polym. J. 1988. V. 20. № 3. P. 269.
3. Nishikata Y., Kakimoto M., Morikawa A., Imai Y. // Thin Solid Films. 1988. V. 160. P. 15.
4. Uekita M., Awaji H., Murata M. // Thin Solid Films. 1988. V. 160. P. 21.
5. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
6. Uekita M., Murata M., Fukuro H., Mizunuma S. // Electron. Parts and Mater. 1988. V. 27. № 9. P. 111.
7. Uekita M., Awaji H., Murata M., Mizunuma S. // Thin Solid Films. 1991. V. 205. P. 109.
8. Kakimoto M., Suzuki M., Konishi T., Imai Y., Iwamoto M., Hino T. // Chem. Lett. 1986. P. 823.

9. Suzuki M., Kakimoto M., Konishi T., Imai Y., Iwamoto M., Hino T. // Chem. Lett. 1986. P. 395.
10. Suzuki M., Iwamoto M., Hino T. // Denki Gakkai Ronbunshu. 1986. V. 106. P. 435.
11. Луневич А.Я., Малкин Д.А., Синицын С.А., Крицкий А.П., Глоба И.И., Федоров А.Н. Матер. Всесоюз. науч.-техн. конф. "Физика и технология тонкопленочных полимерных систем". Гомель, 1991. Ч. 1. С. 76.
12. Sotobayashi H., Schilling T., Tesche B. // Langmuir. 1990. V. 6. P. 1246.
13. Meyer W., Grunze M., Lamb R., Ortege-Vilamil A., Schrepp W., Braun W. // Surf. Sci. 1992. V. 273. P. 205.
14. Swalen J.D. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1991. V. 21. P. 373.
15. Feigin L.A., Klechkovskaya V.V., Stiopina N.D., Yanusova L.G., Baklagina Yu.G., Kudryavtsev V.V., Sklizkova V.P. Proc. Third Inter. Conf. on Surface X-ray and Neutron Scattering. Dubna, 1993. P. 92.
16. Polyamic Asids and Polyimides / Ed. by Bessonov M.I., Zubkov V.A. London; Tokyo; Boca Raton: CRS Press, 1993. P. 197.
17. Сидорович А.В., Баклагина Ю.Г., Стадник В.П., Струнников А.Ю., Жукова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1010.
18. Струнников А.Ю., Михайлова Н.В., Баклагина Ю.Г., Наследов Д.М., Жукова Т.И., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 255.
19. Казарян Л.Г., Цванкин Д.Я., Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 5. С. 1199.
20. Conte G., D'Ilario L., Pavel N.N., Snamprogetti S., Giglio E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 1553.
21. Yanusova L.G., Stiopina N.D., Klechkovskaya V.V., Feigin L.A., Baklagina Yu.G., Kudryavtsev V.V., Sklizkova V.P. // Physika B. 1994. V. 198. P. 142.

X-Ray and Electron Diffraction Studies of Langmuir–Blodgett Films of Poly(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitimide

Yu. G. Baklagina*, V. P. Sklizkova*, V. V. Kudryavtsev*, N. D. Kozhurnikova*, V. V. Klechkovskaya**, L. G. Yanusova**, N. D. Stepina**, and L. A. Feigin**

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

** Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 59, Moscow, 117333 Russia

Abstract – Multilayer films of polyimide precursor – cetyl ester of poly(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitimic acid – were deposited on a silicon support by the Langmuir–Blodgett technique. During thermal and chemical imidization of the precursor, poly(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitimide with an ordered structure was formed. On the basis of electron diffraction patterns, mutual arrangement of polyimide chains was described by an orthorhombic cell with the following parameters: $a = 6.31$, $b = 3.97$, $c = 32 \text{ \AA}$. It was shown that the bilayers of precursor can be incorporated into a superlattice so that they alternate with the bilayers of cadmium behenate. Using SAXS, the thickness of the bilayer of the precursor was determined to be $(43 \pm 1 \text{ \AA})$.