

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА¹

© 2008 г. Т. Е. Суханова*, М. Э. Вылегжанина*, Д. В. Новиков*,
А. А. Кутин*, В. М. Светличный*, А. Л. Диценко*,
В. В. Кудрявцев*, В. А. Закревский**, А. Н. Ионов**

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

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 09.01.2007 г.

Принята в печать 19.07.2007 г.

Методами просвечивающей, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии изучена структура поверхности тонких пленок на основе поли[4,4'-бис-(4"-N-фенокси)дифенил]амиокислоты 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокси)бензола и продукта ее термической имидизации – частично кристаллического полииимида поли[4,4'-бис-(4"-N-фенокси)дифенил]имида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокси)бензола на разных стадиях термической имидизации, а также после плавления и последующего отжига. Топологическая структура поверхности пленок описана моделью дискретных кластеров. При прогревании до 200 и 280°C возникает непрерывная сетка бесконечного кластера, последующий отжиг приводит к разрушению сетки на дискретные фрагменты, которые практически соответствуют кластерам в исходной пленке полииамиокислоты. Пленка полииимида, прогретая до 280°C, кристаллизуется в виде игольчатых кристаллов, стабильных по отношению к аргоновой плазме. Морфология поверхности пленок полииимида, рекристаллизованных из расплава, имеет сферолитный характер.

Тонкие ПИ-пленки и покрытия интенсивно исследуют в связи с перспективами их применения в молекулярной электронике, созданием нанопроводников с низким сопротивлением в широком диапазоне температур, в мембранных технологиях [1–3]. Определенный интерес представляет также изучение их свойств с целью практического использования в качестве катодов для автоэлектронной эмиссии в гибких, тонкослойных дисплеях [4–6]. Как было показано в работе [7], тонкие пленки (толщиной порядка 1 мкм) частично кристаллического полииимида поли[4,4'-бис-(4"-N-фенокси)дифенил]имида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокси)бензола (**ПИ(Р-ОФ₂О)**) обладают высокой проводимостью, если они находятся в сандвич-структуре между металлическими элек-

тродами. Более того, если электроды переходят в сверхпроводящее состояние, то через полимер может протекать сверхпроводящий ток. В связи с изложенным детальное исследование структуры тонких пленок на основе плавких частично кристаллических ПИ представляет несомненный интерес.

Как отмечается в работах [2, 8], материалы на основе плавких частично кристаллических ПИ обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью, стойкостью к растворителям, превосходными механическими и адгезионными характеристиками. Морфология поверхности пленок полииамиокислоты (**ПАК**) и ПИ различного химического строения изучалась ранее в работах [9–13]. Так, в работе [9] был проведен фрактальный анализ электронных микрофотографий угольно-платиновых реплик с поверхности пленок ПАК и ПИ, различающихся жесткостью макромолекул и степенью имидизации, после травления в плазме высокочастотного

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

E-mail: xelmic@imc.macro.ru (Суханова Татьяна Евгеньевна).

кислородного разряда. При этом были рассчитаны средний размер микродоменов, периодичность их пространственного распределения, а также решеточная плотность ρ_n и фрактальная размерность D кластеров агрегированных микродоменов. Показано, что переход ПАК → ПИ в результате твердофазной термической имидизации сопровождается немонотонным изменением решеточной плотности кластеров и формированием перколяционного кластера ($\rho_n = 0.7\text{--}0.8$), узлами которого являются фрактальные агрегаты – микродомены с $D = 1.7\text{--}1.9$, причем D зависит от жесткости макромолекул и способности ПИ к кристаллизации. Таким образом, была установлена фрактальная доменная структура агрегатов макромолекул на поверхности пленок ПАК и ПИ.

В работах [10–12] морфология поверхности пленок ПАК и ПИ на разных стадиях термической имидизации изучена с позиций статистической термодинамики. Статистическое распределение размера надмолекулярных образований (микродоменов) описано в рамках модели обратимых агрегаций. Установлена зависимость параметров распределения (энергии агрегации и среднего размера микродоменов) от температуры имидизации, скорости нагревания и наличия стабилизатора. Этот подход был применен к анализу электронно-микроскопических изображений реплик с поверхности пленок полиимида на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и 2,7-дiamинофлуорена в процессе термической имидизации. Было установлено, что в исходной и полностью имидизованной пленках, прогретых соответственно до 50 и выше 350°C, микродомены образуют один, а в частично имидизованных пленках, прогретых до 125 и 250°C, – два статистических ансамбля. Для каждого ансамбля в работе [11] определены параметры статистического распределения в зависимости от температуры прогревания пленок.

В работе [13] для изучения кластерной структуры поверхности пленок ПАК и ПИ, в том числе частично кристаллического ПИ($P-O\Phi_2O$), нами использована методика декорирования золотом активных центров поверхности твердого тела

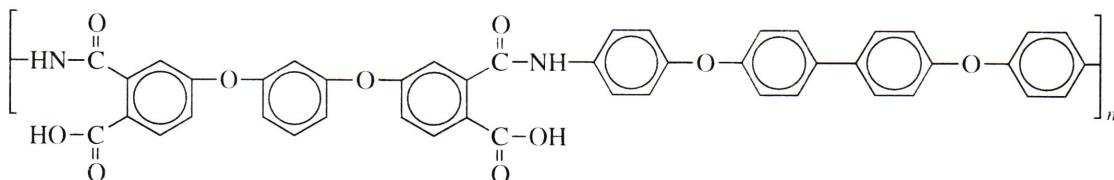
[14], которая была впервые применена в работах [15, 16] для изучения структуры агрегатов макромолекул на поверхности аморфных и частично кристаллических полимеров. Основное преимущество этой методики относительно других электронно-микроскопических методик состоит в практическом отсутствии разрушающих воздействий на исследуемый объект в ходе препарирования. Для анализа электронно-микроскопических данных, как и в работе [9], был использован подход на основе кластерной решеточной модели [17], позволяющий связать топологические параметры кластеров с молекулярно-массовыми характеристиками макромолекул и их фрактальными свойствами [18].

В цикле работ [9–13] электронно-микроскопические исследования проводили на пленках, толщина которых составляла 35 ± 5 [9, 11] или 40 ± 5 мкм [10, 12, 13]. Однако известно, что многие полезные для производства микроэлектронных приборов свойства ПИ существенно зависят от толщины пленки. Так, при уменьшении толщины ПИ-пленок происходит снижение коэффициента термического расширения, повышение уровня остаточных напряжений, уменьшение коэффициента диффузии амидного растворителя и увеличение сорбционной способности пленок [19–22], что может приводить к нестабильности основных характеристик при работе микроэлектронных устройств.

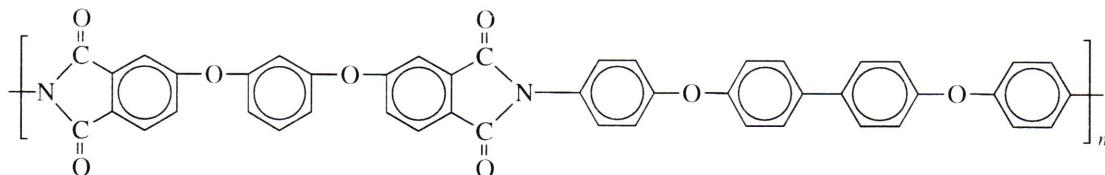
В настоящей работе с помощью трех различных методов: просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и АСМ изучена морфология поверхности тонких (толщиной менее 10 мкм) пленок на основе поли[4,4-(*bis*-(4'-N-фенокси)дифенил]амиокислоты 1,3-*bis*-(3',4'-дикарбоксифенокси)бензола (ПАК($P-O\Phi_2O$)), продукта ее термической имидизации – частично кристаллического полиимида – ПИ($P-O\Phi_2O$) на разных стадиях термической имидизации, а также после плавления и последующего отжига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили пленки ПАК на основе ПАК($P-O\Phi_2O$):



и продукта ее термической имидизации ПИ($\text{P-O}\Phi_2\text{O}$):



ПИ($\text{P-O}\Phi_2\text{O}$) получали двустадийным методом [1]. Синтез ПАК проводили в N-метил-2-пирролидоне (**МП**), концентрация раствора составляла 5 или 10 мас. %. Пленочные образцы толщиной ~10 мкм получали путем отливки рассчитанного количества (по массе) 10%-ного раствора ПАК($\text{P-O}\Phi_2\text{O}$) на предметные стекла, тонкие пленки толщиной 1–2 мкм – из 5%-ного раствора ПАК($\text{P-O}\Phi_2\text{O}$). Затем предметные стекла с высыженным на них раствором прогревали в термошкафу при 60°C в течение 10–12 ч, в результате чего получались пленочные покрытия.

Термическую имидизацию пленок ПАК осуществляли путем последовательного нагревания в термошкафу при 100, 200, 280°C (время прогревания 1 ч), 340°C (время прогревания 2 мин): кроме того, прогретый по той же схеме образец отжигали при 280°C в течение 1 ч. Степень имидизации пленок, по данным ИК-спектроскопии, составляла не менее 95% [1].

Обработку поверхности исследуемых пленок проводили травлением в аргоновой плазме на установке ВУП-5. Подбор оптимальных условий травления поверхности образцов осуществляли, изменяя параметры разряда. Свободную и проправленную поверхности образцов исследовали в растровом электронном микроскопе “CamScan 2300” при ускоряющем напряжении 15 кВ и увеличении 3000–10000. Для создания проводящего покрытия перед исследованием на поверхность полимерных образцов наносили слой золота толщиной ~10 нм катодным напылением на установке S-500 фирмы “Balzers”.

Методом ПЭМ с помощью декорирования золотом изучали свободную поверхность пленок,

сформированную на границе с воздухом [14]. Химическую активацию поверхности пленок осуществляли путем погружения в жидкий бром на 1–2 с. После этого проводили напыление золота в вакууме (0.00133 Па) на установке ВУП-5, согласно методике [13]. Молекулярные комплексы брома с электроно-донорными функциональными группами на поверхности пленок ПАК и ПИ служат при декорировании активными центрами образования частиц золота. При этом места с повышенной плотностью распределения декорирующих частиц золота топологически соответствуют агрегатам макромолекул на поверхности полимера [23, 24]. Затем образовавшиеся частицы золота отделяли от полимерной пленки с помощью опорной угольной реплики.

Электронные микрофотографии реплик с поверхности исследуемых образцов при разном увеличении получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO 910 при увеличении 10000 и 40000.

Для получения количественных характеристик структуры поверхности исследуемых систем проводили компьютерную обработку электронных микрофотографий (площадь сканирования составляла 2–2.5 мкм²). В приближении кластерной решеточной модели [17] рассчитывали радиальную функцию распределения $g(R)$, которую получали пошаговым (с шагом $\delta = 30 \text{ \AA}$) сканированием плотности ρ распределения частиц на микрофотографиях, как изложено в работе [25], и среднюю плотность распределения частиц золота в зависимости от величины масштаба. Распределение частиц золота на поверхности образцов представляли в виде кластеров на двумерной

решетке [17]. Расстояние между узлами решетки соответствует наиболее вероятному расстоянию r между частицами, а координационное число m – среднему числу ближайших соседей вокруг произвольно выбранной частицы золота [26].

Среднюю решеточную плотность $\rho_n(R)$ кластеров на масштабе радиуса R рассчитывали следующим образом [25]:

$$\rho_n(R) = \rho(R)/\rho',$$

где $\rho(R)$ – средняя плотность распределения частиц, определяемая по уравнению

$$\rho(R) = (1 + 2\pi\rho \int R g(R) dR)/\pi R^2, \quad (1)$$

а ρ' – плотность распределения узлов решетки, рассчитываемая по формулам $\rho' = 0.77/r^2$ для $m = 3$ и $\rho' = 1/r^2$ для $m = 4$. Степень заполнения поверхности кластерами ρ_n вычисляли как отношение:

$$\rho_n = \rho/\rho' \quad (2)$$

Корреляционный радиус кластеров ξ находили по положению точки излома зависимости $\rho_n(R)$ в логарифмических координатах [17, 26], а фрактальную размерность кластеров D на масштабе $R < \xi$ рассчитывали по углу наклона этой зависимости с использованием соотношения [17]

$$\rho_n(R) \sim R^{D-2} \quad (3)$$

Пространственное распределение плотности кластеров изучали с помощью функции $g(R)$, полученной при сканировании плотности распределения декорирующих частиц с шагом $\delta \approx r$. Расчет структурных параметров поверхности пленок ПАК и ПИ (корреляционного радиуса, решеточной плотности и фрактальной размерности кластеров) выполняли с помощью программы по обработке изображений [9, 13, 23–25].

АСМ-изображения поверхности тонких пленок получали в атмосферных условиях на приборе “Solver P47”, работающем в резонансном режиме. Использовались Si-зонды NSG11 с радиусом кривизны кончика зонда менее 40 нм. Раствор ПАК с концентрацией 5 мас. % наносили на электрод, представляющий собой золотую полоску толщиной менее 0.01 мкм. Электрод получали напылением на стеклянную или кремниевую подложку. Далее полимерную пленку (тол-

щиной 1–2 мкм) сушили 1 ч при 80°C для удаления основной массы растворителя и проводили имидизацию путем ступенчатого нагрева до 280°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены электронные микрографии поверхности исследованных пленок ПАК и ПИ(Р-ОФ₂О) до и после травления в аргоновой плазме при разных условиях. Видно, что исходная пленка ПАК(Р-ОФ₂О) имеет гладкий рельеф (рис. 1а). В процессе термической имидизации путем прогревания до 280°C в течение 1 ч происходит кристаллизация полимера, на что указывает появление игольчатых кристаллов на поверхности ПИ пленки (рис. 1б). Кратковременное высокотемпературное прогревание пленки при 340°C в течение 2 мин приводит к сглаживанию рельефа поверхности (рис. 1в). Согласно работе [27], такая тепловая обработка вызывает аморфизацию образца. Последующий отжиг при 280°C, в течение 1 ч способствует образованию сферолитной морфологии в образце (рис. 1г).

На рис. 2а хорошо виден грубый рельеф, свидетельствующий о выгорании полимера даже в условиях “мягкого” травления (ток ~17 мА, время 7 мин). На некоторых участках наблюдаются сквозные поры, по-видимому, образовавшиеся в результате вытравливания пузырьков воздуха или остаточного растворителя. Рельеф пленки после травления очень неоднороден. При больших увеличениях на поверхности виден сморщененный рельеф (рис. 2б), также наблюдается возникновение квазисферолитной морфологии вокруг инородных включений. Пленка ПИ, прогретая при 200°C, после травления имеет гладкий рельеф (рис. 2в).

На поверхности пленки ПИ(Р-ОФ₂О), прогретой при 280°C в течение 1 ч как до (рис. 1б), так и после травления (рис. 2г), хорошо различимы игольчатые кристаллы толщиной 140–180 нм и протяженностью 800–1400 нм. Травление даже в “жестком” режиме не приводит к существенным изменениям видимого на поверхности этой пленки рельефа. Поверхность аморфизованного и отожженного образца ПИ(Р-ОФ₂О) после травления в аргоновой плазме становится более гладкой (рис. 2д, 2е) по сравнению с исходными пленками.

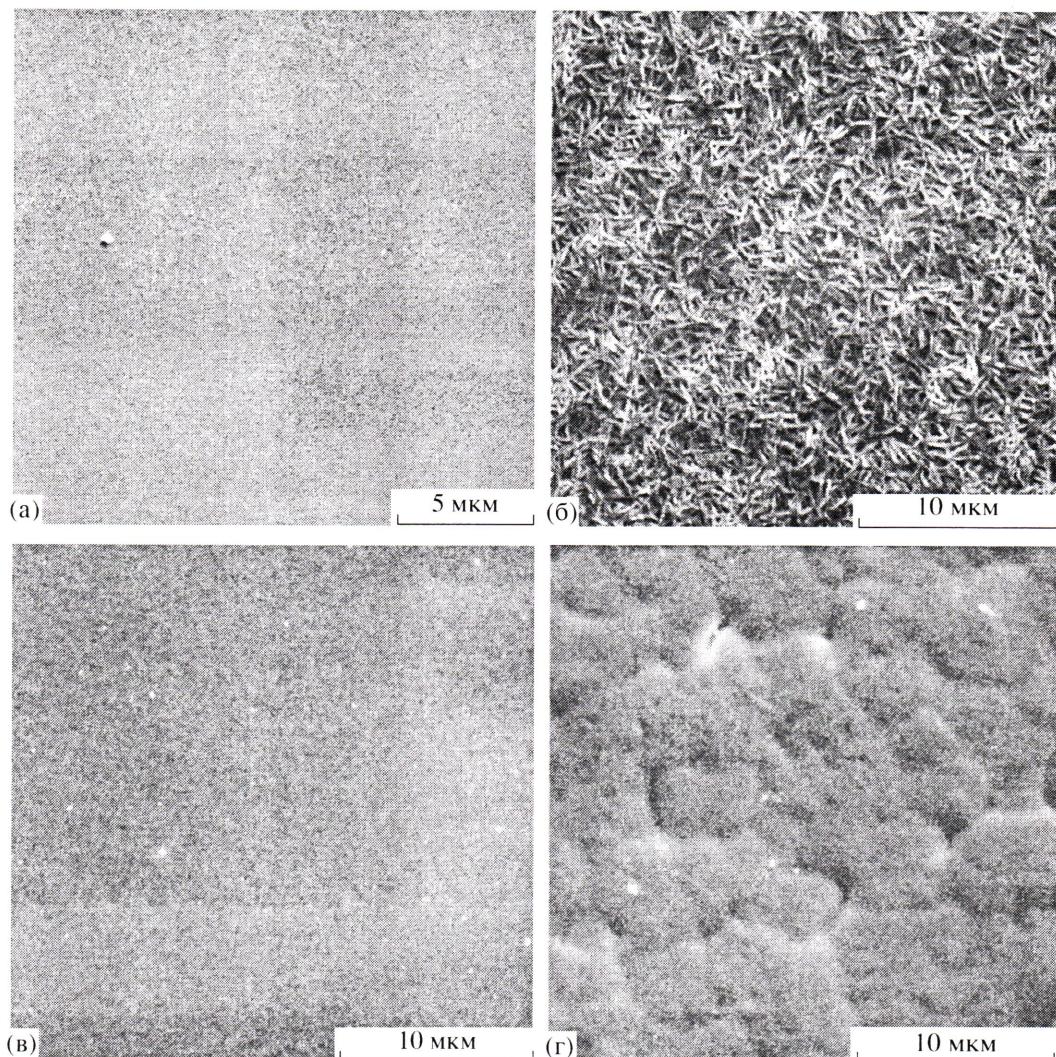


Рис. 1. Электронные микрофотографии РЭМ поверхности пленок ПАК (а) и ПИ($\text{P}-\text{OPh}_2\text{O}$) (б–г), прогретых 1 ч до 100 (а) и 280°C (б), 1 ч до 280°C, затем 2 мин до 340°C (в) и последующий отжиг 1 ч до 280°C (г).

Таким образом, плазменное травление позволяет выявить степень неоднородности исследуемых полимеров. Поверхность закристаллизованного ПИ практически не изменяется в процессе травления.

Поверхность образцов ПАК и ПИ, прогретых до разных температур, также была изучена с помощью электронно-микроскопической методики декорирования золотом с предварительной активацией поверхности пленок жидким бромом. Эта методика позволяет обнаружить флюктуации плотности на поверхности пленок, задаваемые надмолекулярной структурой полимера. На рис. 3 приведены электронные микрофотографии угольных реплик с частицами золота, снятых с поверхности пленок ПАК и ПИ($\text{P}-\text{OPh}_2\text{O}$). Видно,

что пространственное распределение декорирующих частиц неоднородно: на поверхности пленок имеются области с повышенной локальной плотностью частиц золота – кластеры, соответствующие агрегатам макромолекул [23]. В пространстве между кластерами образуются более крупные (порядка 0.5–2 мкм) частицы золота по механизму “коалесценции точечных частиц” [24].

Результаты расчета по формулам показывают, что топологическая структура поверхности исходных пленок ПАК($\text{P}-\text{OPh}_2\text{O}$), прогретых при 100°C (рис. 3а), может быть описана моделью дискретных кластеров (агрегатов макромолекул с повышенной локальной плотностью, находящихся в менее плотной полимерной матрице) с фрактальной размерностью $D = 1.42$. Степень за-

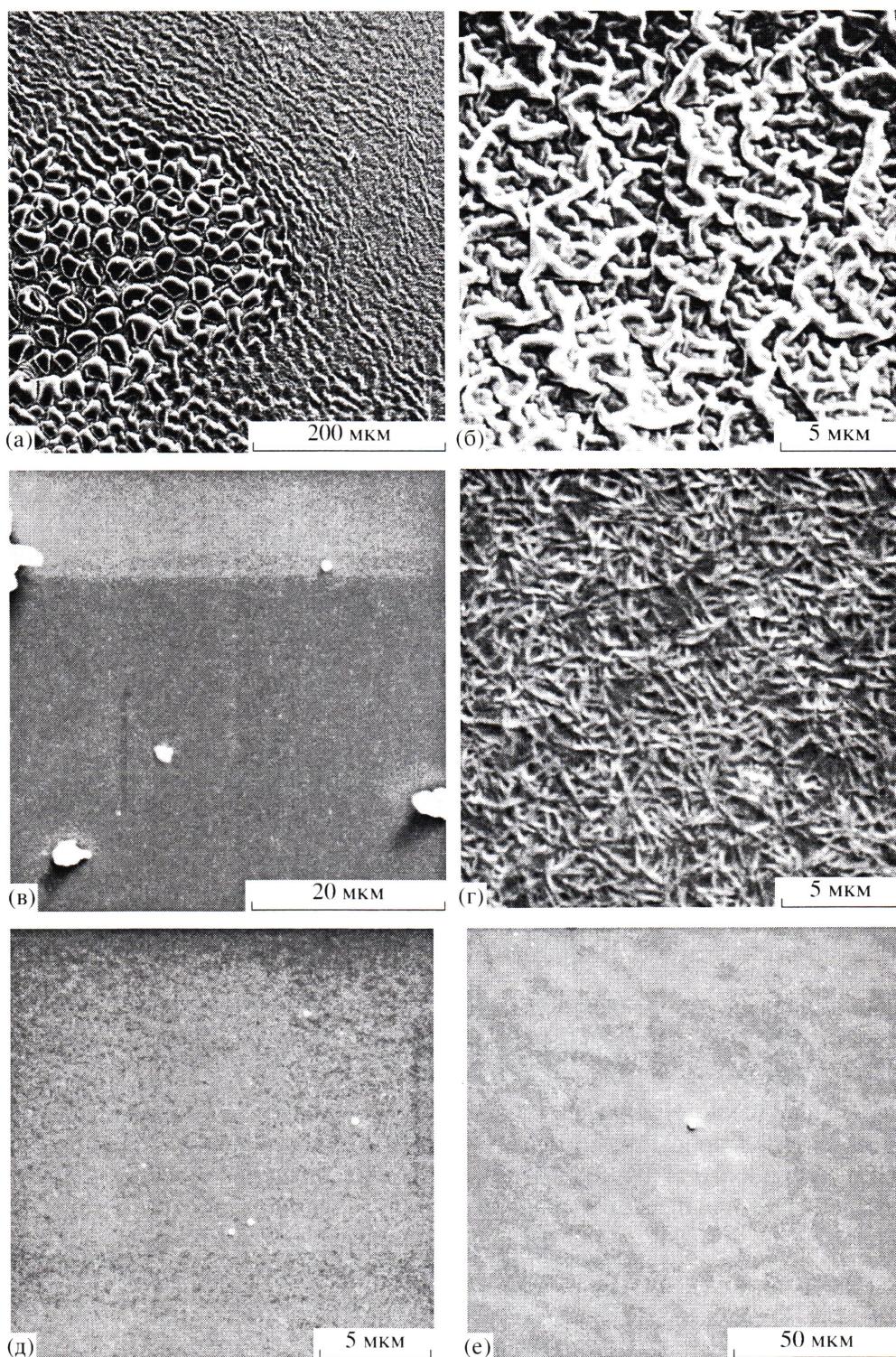


Рис. 2. Электронные микрофотографии РЭМ поверхности пленок ПАК (а) и ПИ(Р-ОФ₂О) (б–е) после травления в аргоновой плазме в течение 20 мин, прогретых 1 ч до 100 (а, б), 200 (в), 280°C (г) и 1 ч до 280°C, затем 2 мин до 340°C (д, е).

полнения поверхности кластерами или решеточная плотность $\rho_n = 0.17$, корреляционный радиус кластеров или флюктуаций плотности $\xi = 370$ нм.

Существенные изменения в рельефе поверхности исследуемых пленок наблюдаются при температуре прогревания 200°C. При этом возникает

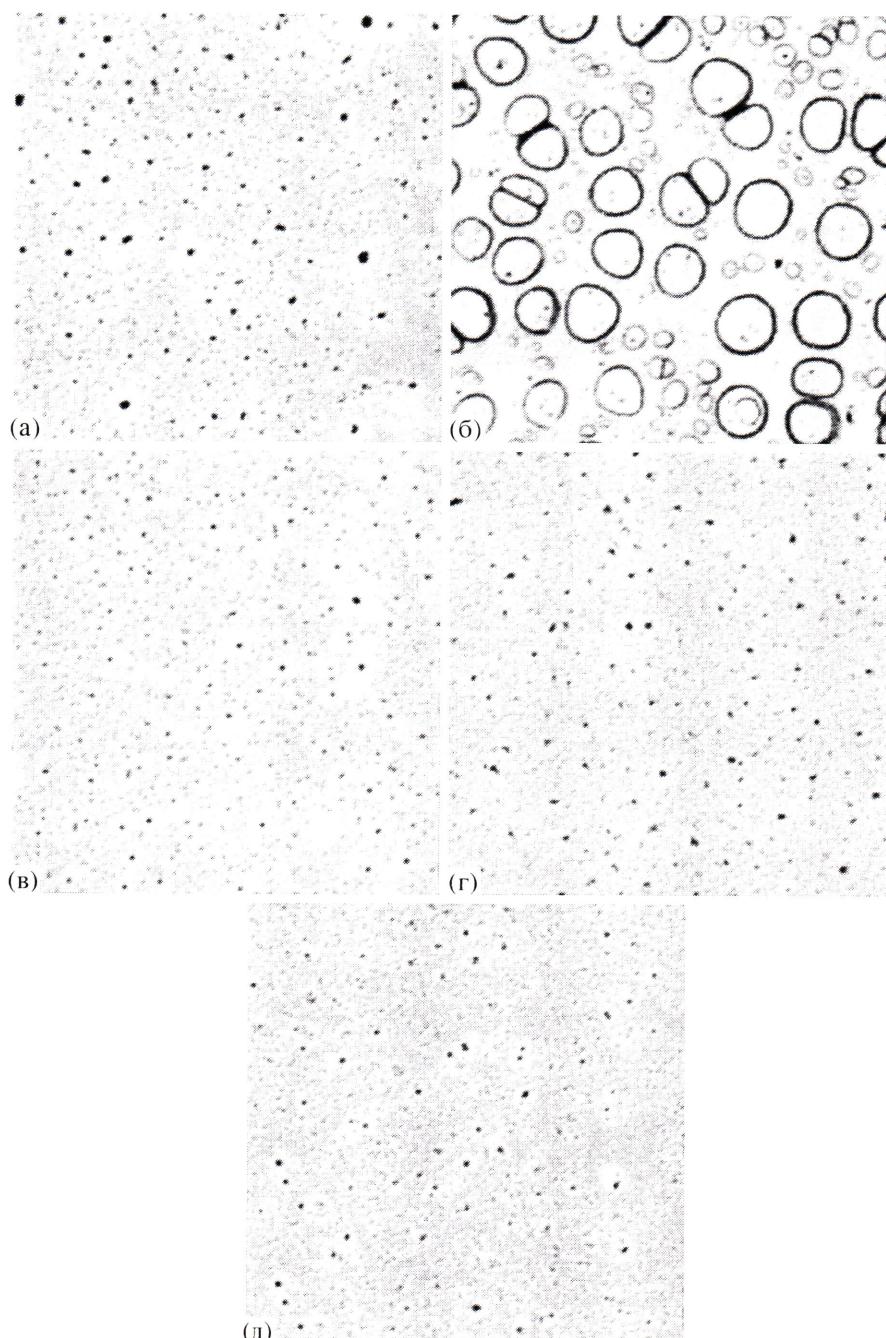


Рис. 3. Электронные микрофотографии угольных реплик с декорирующими частицами золота, снятых с поверхности пленок ПАК (а) и ПИ($\text{P-O}\text{F}_2\text{O}$) (б–д), прогретых 1 ч до 100 (а), 200 (б), 280°C (в), 1 ч до 280°C, затем 2 мин до 340°C (г) и последующий отжиг 1 ч до 280°C (д). Увеличение 10000 (а–д).

большое количество пузырей размером порядка 0,1–1 мкм, следы от которых хорошо видны на рис. 3б. Согласно работе [1], при этой температуре резко падает ММ полимера, что облегчает выход на поверхность пленки остатков растворителя и воды, выделяющейся в процессе имидизации. Присутствие таких крупных неоднородностей

препятствует прилипанию частиц золота к опорной реплике и делает невозможным оценку параметров кластерной структуры полимера в данном случае.

Для образца, прогретого при 280°C (рис. 3в), наблюдается формирование сетки бесконечного кластера с корреляционным радиусом $\xi = 400$ нм,

Параметры пространственного распределения декорирующих частиц золота и кластерной структуры поверхности пленок ПАК и ПИ

Температура прогревания T , °C	R , нм	m	Решеточная плотность, $\rho_{\text{п}}$	Корреляционный радиус, ξ , нм	Фрактальная размерность, D	Радиус элемента кластера R_0 , нм
Серия I – ПАК и ПИ($\text{P}-\text{O}\Phi_2\text{O}$), 10 мкм						
100	18	2.6	0.17	370	1.42	24
Пузыри						
200	21	2.6	0.35	400	1.66	19
280	31	3.7	0.53	300	1.71	37
340 (2 мин)	21	2.5	0.24	330	1.44	36
340, отжиг						
280						
Серия II – ПАК и ПИ($\text{P}-\text{O}\Phi_2\text{O}$), 40 мкм [13]						
80	13	2.8	0.55	40	1.80	4
290	12	2.1	0.48	80	1.77	6

близким по величине к значению ξ кластеров в исходной пленке ПАК. В данном случае фрактальная размерность D составляет 1.66 (на масштабе $R < \xi$). Степень заполнения поверхности бесконечным кластером увеличивается до $\rho_{\text{п}} = 0.35$. Таким образом, с повышением температуры прогревания пленок происходят структурные переходы, связанные с перераспределением плотности кластеров.

Прогревание пленок по режиму 100, 200, 280°C (1 ч) и 340°C (2 мин) (рис. 3г) сопровождается уплотнением сетки бесконечного кластера (координационное число квазирешетки m возрастает от трех до четырех) и повышением степени пространственной однородности надмолекулярной структуры. Эти процессы вызывают увеличение фрактальной размерности и решеточной плотности кластера до значений $D = 1.71$ и $\rho_{\text{п}} = 0.53$. Соответственно радиус флюктуаций плотности ξ уменьшается и составляет 300 нм.

Последующий отжиг таких пленок при 280°C в течение 1 ч (рис. 3д) приводит к разрушению сетки бесконечного кластера на дискретные фрагменты с фрактальной размерностью $D = 1.44$ и решеточной плотностью $\rho_{\text{п}} = 0.24$, которые практически соответствуют кластерам в исходной пленке ПАК (таблица). Дезинтеграция бесконечного кластера сопровождается увеличением корреляционного радиуса флюктуаций плотности ($\xi = 330$ нм). Образующиеся дискретные кластеры имеют более высокую локальную плотность

(наиболее вероятное расстояние между декорирующими частицами уменьшается) по сравнению с образцом, прогретым при 340°C в течение 2 мин и затем охлажденным до комнатной температуры.

В таблице представлены параметры пространственного распределения декорирующих частиц золота на поверхности пленок ПАК и ПИ, полученные на основе анализа функций $g(R)$. Таким способом выявляются периодичность чередования отдельных частиц, а также параметры кластерной структуры полимера на поверхности пленок. Кривые зависимости решеточной плотности от радиуса и радиальная функция распределения приведены на рис. 4 и 5. Функции $g(R)$ (рис. 4) пространственного распределения плотности кластеров получены при сканировании плотности ρ распределения частиц на микрофотографии с шагом $\delta \approx r$. Функции $g(R)$ на масштабе $R < \xi$ подчиняются степенному закону $g(R) \sim R^{D-2}$, что подтверждает фрактальную природу кластеров [17].

В приближении модели фрактальных кластеров может быть рассчитан эффективный радиус R_0 структурных элементов, составляющих кластеры. Степень агрегации элементов s на масштабе радиуса R определяется соотношением [17]

$$s = \omega (R/R_0)^D \quad (4)$$

(ω – относительная плотность упаковки кластеров). Тогда корреляционная функция $g(R)$ распре-

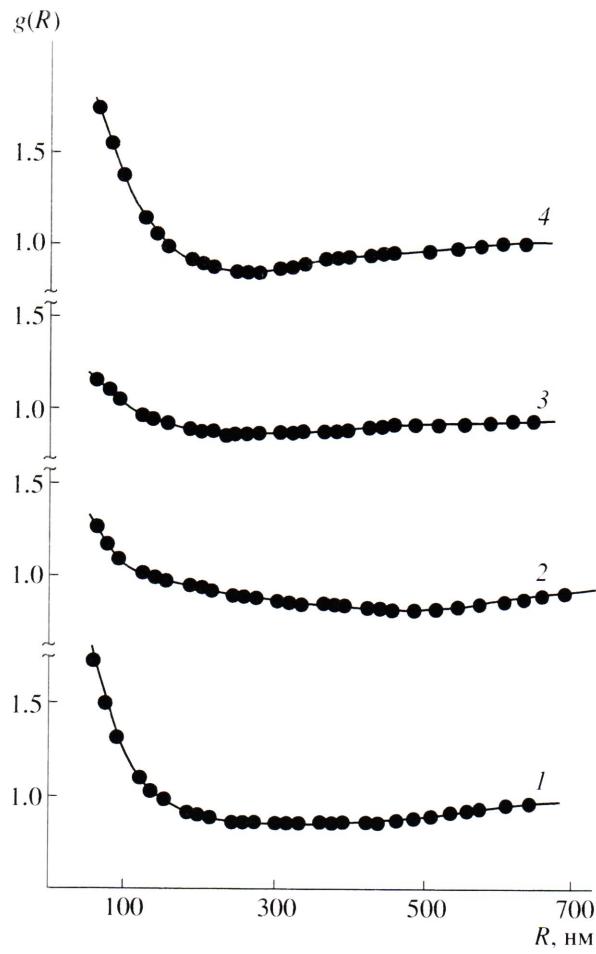


Рис. 4. Функции $g(R)$ распределения плотности кластеров для образцов пленок ПАК (1) и ПИ($\text{P-O}\text{F}_2\text{O}$) (2–4), прогретых 1 ч до 100 (1), 200 (2), 280°C (3), 1 ч до 280°C, затем 2 мин до 340°C (4).

деления плотности кластеров может быть разложена в следующий ряд:

$$g(R) = \omega R^{D-2} R_0^{-D} (D + 1/3D(D-1)(D-2)(\delta/R)^2 + \dots)/2\pi\rho \quad (5)$$

Здесь ρ – средняя по поверхности плотность распределения элементов.

С учетом того, что $\rho = \rho_{\text{п}}\rho_{\text{лок}}$, где $\rho_{\text{лок}}$ – частичная плотность упаковки кластеров, и $\omega/\rho_{\text{лок}} = S_0$, где площадь элемента $S_0 \cong \pi R_0^2$, получим

$$g(R) = D/2\rho_{\text{п}}R_0^{D-2}R^{D-2}(1 + 1/3(D-1)(D-2)(\delta/R)^2 + \dots) \quad (6)$$

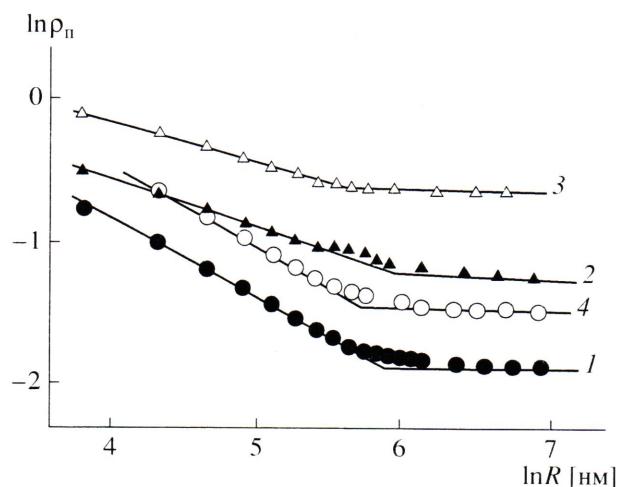


Рис. 5. Зависимость решеточной плотности $\rho_{\text{п}}(R)$ кластеров частиц золота от величины масштаба радиуса R в логарифмических координатах для образцов пленок ПАК (1) и ПИ($\text{P-O}\text{F}_2\text{O}$) (2–4), прогретых 1 ч до 100 (1), 200 (2), 280°C (3), 1 ч до 280°C, затем 2 мин до 340°C (4).

Формула (6) справедлива на масштабе $R \leq \xi$ в силу условия (4), причем тем с большей точностью, чем больше величина R . Пренебрегая квадратичным членом в скобках разложения (6) при $R = \xi$, определяем уравнение для расчета величины R_0 :

$$R_0 = \xi(D/2\rho_{\text{п}}g(\xi))^{1/D} - 2 \quad (7)$$

В таблице приведены рассчитанные по уравнению (7) значения R_0 для изученных образцов пленок ПАК и ПИ. Согласно полученным данным, переход ПАК → ПИ сопровождается немонотонным увеличением параметра R_0 , причем кристаллизация ПИ приводит к компактизации размера структурообразующих элементов в кластерах. Величина R_0 в пленке ПАК, в аморфизованной пленке ПИ, а также в пленке ПИ, подвергнутой дополнительному отжигу, по-видимому, близка к гирорадиусу макромолекулярного клубка в МП.

Зависимости решеточной плотности $\rho_{\text{п}}(R)$ кластеров декорирующих частиц от величины масштаба R в логарифмических координатах для образцов пленок ПАК и ПИ представлены на рис. 5. Для расчета величины $\rho_{\text{п}}$ использовали шестиугольную квазирешетку с координационным числом $m = 3$ для образцов пленок, прогретых при

100, 280°C, а также отожженных при 280°C пленок, предварительно выдержаных при 340°C. Для образца, прогретого при 340°C, использовали квадратную ($m = 4$) квазирешетку. Зависимости $\rho_n(R)$ следуют степенному закону (3) и в логарифмических координатах линейны (рис. 5), что подтверждает кластерную фрактальную природу агрегатов макромолекул в пленках ПАК и ПИ [17]. Точка излома полученных зависимостей связана с изменением фрактальной размерности D кластеров на масштабе корреляционного радиуса ξ [13]. Значения ξ и D (при $R \leq \xi$) кластеров также приведены в таблице.

Анализ полученных данных показывает, что плотность ρ_n физической сетки макромолекул ПИ практически предопределется плотностью распределения кластеров в пленке ПАК. Агрегаты макромолекул ПАК (ПИ) в пленке имеют кластерную фрактальную структуру – их плотность является степенной функцией размера. В показатель степени входит величина D фрактальной размерности, которая возрастает при переходе ПАК → ПИ в процессе термической имидизации. Увеличение D и решеточной плотности ρ_n кластеров обусловлено формированием более разветвленных агрегатов и образованием, в конечном итоге, переколяционного кластера.

Отличие параметров кластерной структуры поверхности изученных в данной работе тонких (толщиной менее 10 мкм) пленок ПАК и ПИ($\text{P-O}\Phi_2\text{O}$) от ранее полученных параметров для образцов этого полимера [13], по-видимому, обусловлено различными концентрационными режимами формования, которые определяют толщину пленок. Так, в работе [13] пленки толщиной 35 ± 5 мкм получали из растворов с концентрацией 20 мас. %. С увеличением концентрации раствора уменьшается размер R_0 кластерообразующих элементов (таблица).

Как показано в работах [27, 28] в процессе нагревания пленок ПАК($\text{P-O}\Phi_2\text{O}$) от 80 до 280°C наряду с имидизацией происходит кристаллизация. При этом степень кристалличности ПИ пленки, по данным рентгенографических исследований, может достигать 30–40% в зависимости

от режима термообработки. При нагревании выше 320°C пленка аморфизуется.

Топографию поверхности ПИ($\text{P-O}\Phi_2\text{O}$) пленки толщиной 1–2 мкм, прогретой до 280°C, изучали методом АСМ (рис. 6). На поверхности ПИ-пленки наблюдается большое количество игольчатых кристаллов толщиной порядка 70 нм (рис. 6а) и множество кратеров с входными диаметрами в диапазоне 100–500 нм с характерным видом пчелиных сот (рис. 6б, 6в). Поскольку радиус кривизны кончика зонда порядка 40 нм, при большом увеличении (рис. 6а) контуры игольчатых кристаллов и кратеров выглядят размытыми вследствие влияния геометрических параметров зонда на АСМ-изображение нанообъектов. Поверхность пленки на разных участках (рис. 6б и 6в) имеет разную топографию, обусловленную различным характером агрегации игольчатых кристаллов. При этом высота рельефа равна 300 нм.

В аморфных пленках, полученных прогреванием до 340°C, кристаллы и кратеры отсутствуют, и поверхность пленки становится гладкой (рис. 1в). По данным АСМ, высота рельефа составляет не более 25 нм.

Таким образом, методом электронной микроскопии изучена структура поверхности тонких (толщиной до 10 мкм) пленок ПАК и ПИ частично кристаллического полиимида ПИ($\text{P-O}\Phi_2\text{O}$) после прогревания при различной температуре. В приближении модели фрактальных кластеров рассчитаны топологические параметры агрегатов (кластеров) макромолекул на поверхности пленок – корреляционный радиус ξ , решеточная плотность и фрактальная размерность.

Установлено, что топологическая структура поверхности пленок ПАК($\text{P-O}\Phi_2\text{O}$) может быть описана моделью дискретных кластеров. Прогревание пленочных образцов ПАК($\text{P-O}\Phi_2\text{O}$) при $T > 100^\circ\text{C}$ сопровождается рядом физических и химических процессов – выделением имидизационной воды и связанного растворителя, началом химической реакции имидизации при одновременной кристаллизации ПИ($\text{P-O}\Phi_2\text{O}$). При прогревании до 200 и 280°C возникает непрерывная сетка бесконечного кластера, последующий от-

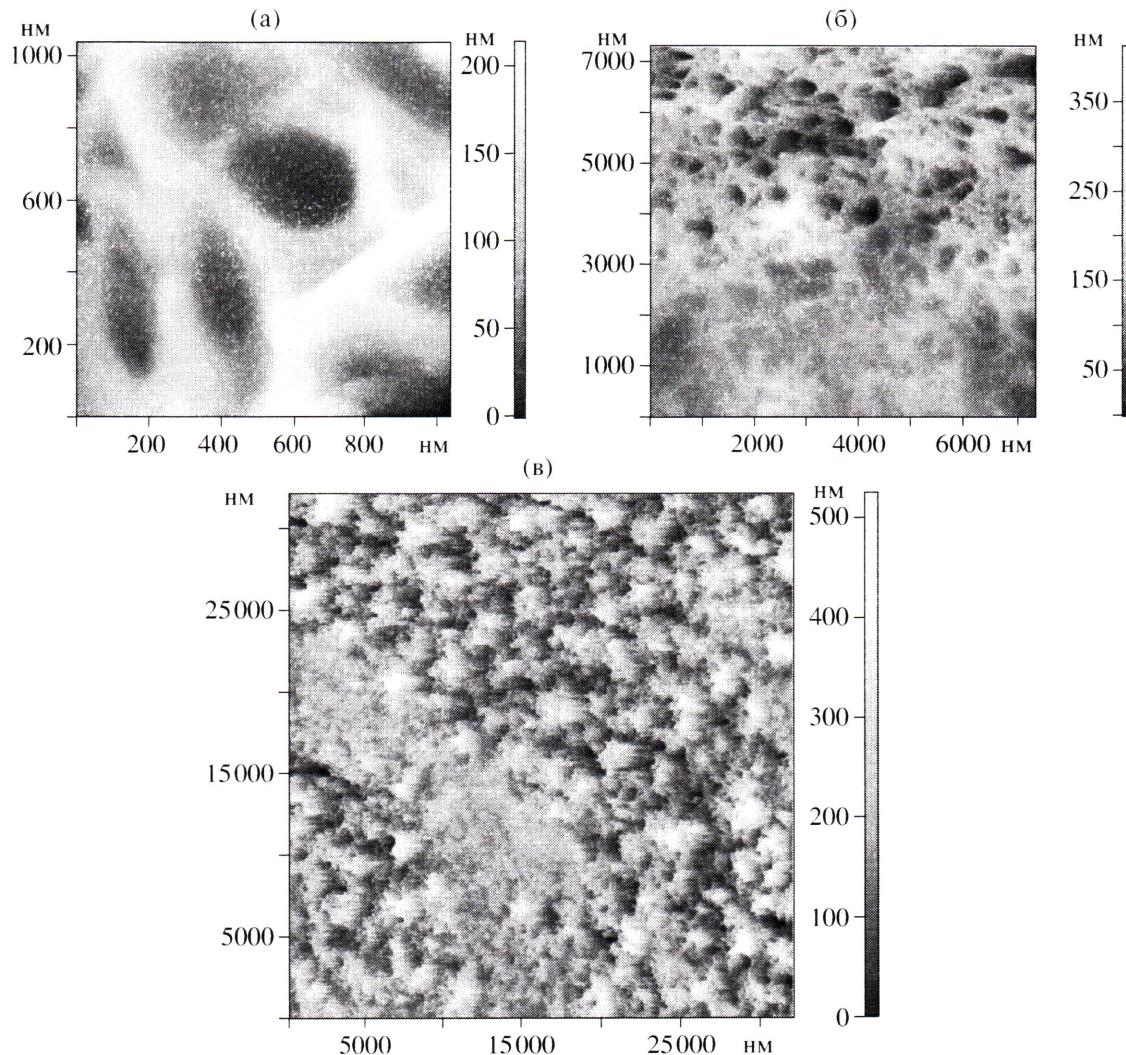


Рис. 6. АСМ-изображения топографии поверхности пленки ПИ(Р-ОФ₂О), прогретой 1 ч до 280°С. Площадь сканирования 1000 × 1000 (а), 7000 × 7000 (б) и 30000 × 30000 нм (в).

жиг вызывает разрушение сетки на дискретные фрагменты, практически соответствующие кластерам в исходной пленке ПАК. При 330–340°С происходит аморфизация образца.

Впервые методами РЭМ и АСМ показано, что поверхность пленок частично кристаллического ПИ(Р-ОФ₂О) состоит из игольчатых кристаллов, стабильных по отношению к аргоновой плазме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайтис Л.А. Полимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
- Sroog C.E. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561.
- Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. Polyimide Membranes—Applications, Fabrications, and Properties. Tokyo: Kodansha, 1996.
- Musa I., Munindrasdasa D.A.I., Amaratunga G.A.J., Eccleston W. // Nature. 1998. V. 395. P. 362.
- Ионов А.Н., Попов Е.О., Светличный В.М., Пашкевич А.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 13. С. 77.
- Ионов А.Н., Закревский В.А., Лазебник И.М. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 17. С. 36.
- Ionov A.N., Svetlichnyi V.M., Rentzsch R. // Phys. Status Solidi. 2004. V. 1. № 1. P. 156.
- Светличный В.М., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 6. С. 984.

9. Новиков Д.В., Суханова Т.Е., Лаврентьев В.К., Вылегжанина М.Э. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1266.
10. Бронников С.В., Суханова Т.Е., Лайус Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 940.
11. Бронников С.В., Суханова Т.Е., Гойхман М.Я. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 6. С. 995.
12. Бронников С.В., Суханова Т.Е., Мелешко Т.К., Михайлова М.А. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 5. С. 829.
13. Новиков Д.В., Суханова Т.Е., Светличный В.М., Гофман И.В., Григорьев А.И., Диденко А.Л., Маричева Т.А., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 655.
14. Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.Н., Кобзарева С.А., Кортукова Е.И., Лебедева В.Н., Москвин В.В., Шенявская Л.А. Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976.
15. Новиков Д.В., Варламов А.В., Мнацаканов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 8. С. 607.
16. Новиков Д.В., Варламов А.В., Мнацаканов С.С., Панарин Е.Ф. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 6. С. 1406.
17. Федор Е. Фракталы / Пер. с англ. под ред. Данилова Ю.А., Шукрова А. М.: Мир, 1991.
18. Баранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.
19. Ree M., Shin T.J., Park Y.-H., Kim S.I., Woo S.H., Cho C.K., Park C.E. // J. Polym. Sci. B. 1998. V. 36. № 8. P. 1261.
20. Jou J.-H., Chang Y.-L., Liu C.-H. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5186.
21. Ree M., Chu C.-W., Goldberg M.J. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 1410.
22. Ree M., Chen K.J., Kirby D.P., Katzenellenbogen N., Grischkowsky D. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. P. 2014.
23. Новиков Д.В., Красовский А.Н., Андреева А.И., Басов С.В. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 2. С. 240.
24. Новиков Д.В., Варламов А.В., Веселова С.В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1180.
25. Новиков Д.В., Варламов А.В. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 355.
26. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
27. Юдин В.Е., Светличный В.М., Губанова Г.Н., Григорьев А.И., Суханова Т.Е., Гофман И.В., Диденко А.Л., Попова Е.Н., Федорова Г.Н., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 257.
28. Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Shumakov A.N., Letenko D.G., Feldman A.Y., Marom G. // Macromol. Rapid Commun. 2005. V. 26. P. 885.

Surface Structure of Semicrystalline Polyimide Films

T. E. Sukhanova^a, M. E. Vylegzhanova^a, D. V. Novikov^a, A. A. Kutin^a, V. M. Svetlichnyi^a, A. L. Didenko^a, V. V. Kudryavtsev^a, V. A. Zakrevskii^b, and A. N. Ionov^b

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

^b Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

e-mail: xelmic@imc.macro.ru

Abstract—The surface structure of thin films based on poly[4,4'-bis(4"-N-phenoxy)diphenyl]amic acid of 1,3-bis(3',4'-dicarboxyphenoxy)benzene and the product of its thermal imidization—a semicrystalline polyimide—poly[4,4'-bis(4"-N-phenoxy)diphenyl]imide of 1,3-bis(3',4'-dicarboxyphenoxy)benzene—at various stages of thermal imidization and after melting and subsequent annealing has been studied by methods of transmission, scanning electronic, and atomic force microscopies. The topological structure of the film surface has been described in terms of the discrete cluster model. Under heating to 200 and 280°C, a continuous network of the infinite cluster appears; subsequent annealing leads to disintegration of the network to discrete fragments that practically correspond to clusters in the starting poly(amic acid) film. The polyimide film heated to 280°C crystallizes in the form of needle crystals stable to the argon plasma. The surface morphology of polyimide films recrystallized from melt is of the spherulite character.