

УДК 541(64+515):542.952

ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ПЕРЕДАТЧИКОВ ЦЕПИ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2008 г. С. А. Булгакова*, Ю. Д. Семчиков**, К. В. Кирьянов**,
Т. А. Грачева**, К. С. Клычков**

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 10.04.2007 г.

Принята в печать 12.11.2007 г.

Установлено, что ПММА, полученный в присутствии передатчиков цепи – додецилмеркаптана и пентаметилдисилана, обладает заметно лучшими свойствами в качестве радиационного резиста по сравнению с не модифицированным передатчиком цепи полимером близкой ММ. С использованием денситометрии, ГПХ, калориметрии, рентгеновского малоуглового и светорассеяния показано, что ответственным за повышение чувствительности полимеров, полученных в условиях реакции передачи цепи, является наличие слабых связей, сужение ММР и формирование более рыхлой надмолекулярной структуры.

Широкий спектр областей применения ПММА вызывает постоянный интерес к модификации его свойств. В частности, ПММА не имеет аналогов как электроно-рентгенорезист по разрешающей способности и поэтому широко используется в микролитографии для формирования изображений на полупроводниковых пластинах, несмотря на его низкую чувствительность к излучению. На сегодняшний день известно множество способов повышения чувствительности ПММА, которые, как правило, приводят к понижению его разрешающей способности [1], так как основаны главным образом на модификации химического строения полимера путем сополимеризации ММА с мономерами, содержащими чувствительные к излучению функциональные группы.

Ранее мы сообщали [2] о принципиально новом приеме повышения чувствительности этого резиста без потери контрастности проявления изображения, а следовательно, и разрешающей способности за счет введения в состав его макромолекул дисилильных фрагментов. Модификацию полимера осуществляли в процессе его синтеза с помощью реакции передачи цепи на органогидриддисиланы (ОГДС) общей формулы

E-mail: sbulg@mail.ru (Булгакова Светлана Александровна).

$H_{(3-n)}R'_nSi-SiR''_mH_{(3-m)}$, где R' и R'' – алкил, оксиалкил, n, m = 1–3. Тогда же было высказано предположение, что причиной повышения чувствительности ПММА к излучению является наличие более слабых связей, чем углерод-углеродные ($E_{C-C} = 345.6$ кДж/моль) [3]: Si–Si ($E_{Si-Si} = 312.5$ кДж/моль) [4] и Si–C ($E_{Si-C} = 318.0$ кДж/моль) [3], которые способствуют повышению радиационно-химического выхода реакций деструкции полимера при экспонировании. Однако, принимая во внимание принадлежность ОГДС к классу передатчиков цепи, можно ожидать, что причина их модифицирующего влияния на литографические свойства ПММА может быть связана с особенностями формирования макромолекул полимера в условиях реакции передачи цепи. В связи с этим представляло интерес сопоставить влияние ОГДС и классического передатчика цепи – додецилмеркаптана на макро- и микроскопические свойства ПММА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА очищали вакуумной переконденсацией, додецилмеркаптан (ДДМ) – перегонкой при пониженном давлении. Пентаметилдисилан (ДС) син-

тезировали по методике, описанной в работах [5, 6]. В качестве инициатора использовали ДАК, очищенный перекристаллизацией из изопропилового спирта (ИПС). Изопропиловый спирт, диглим, МЭК и хлороформ очищали по известным методикам [7]. Полимеризацию MMA в масле до глубокой конверсии осуществляли в присутствии 0.18 моль/л ДАК (образец А), а также в присутствии 0.005 моль/л ДАК с участием 0.0355 моль/л ДС (образец Б) и 0.016 моль/л ДДМ (образец В).

Вискозиметрические исследования образцов ПММА проводили на вискозиметре Уббелоде со временем истечения растворителя не менее 100 с. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ на хроматографе "Waters" с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5 , 3×10^4 , 10^4 , 10^3 и 250 \AA .

Для получения резистивных пленок готовили растворы полимеров в диглиме с концентрацией 13 г/100 мл и методом центрифугирования наносили пленки на кремниевые пластины. Толщину пленок контролировали с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Резисты экспонировали в области экстремального УФ-излучения ($\lambda \approx 13 \text{ nm}$) лазерно-плазменного источника по методике [8] и рентгеновским синхротронным излучением С-60 ($\lambda \approx 4.4 \text{ nm}$). Сформированные изображения в резистах проявляли в смеси МЭК : ИПС = 1 : 3 в течение 1 мин при 20°C .

Чувствительность и контрастность γ резиста определяли из кривых зависимости относительной остаточной толщины резиста от логарифма дозы излучения. За чувствительность принимали минимальную величину дозы излучения, необходимую для изменения свойств резиста (растворимости) на всю исходную толщину, а контрастность рассчитывали как тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой чувствительности.

Относительную плотность полимеров оценивали с помощью пикнометра объемом 10 мл по методике [9]. Измерения проводили при 25°C в гептадекане. Температуру стеклования полимеров определяли методами ДТА и порошковой термомеханики. ДТА выполняли в атмосфере гелия с кварцем в качестве эталона на установке, описанной в работе [10], при скорости нагревания 5 К/мин. Погрешность измерения температуры

хромель-копелевой термопарой составляла 0.5 К. Исследования методом порошковой термомеханики проводили на приборе порошковой термомеханики с усовершенствованным устройством регистрации величины деформации образца, предложенным в работе [11]. Ошибка измерений составила 5%.

Термоокислительную деструкцию исследовали методом термогравиметрии в изотермическом режиме на установке, состоящей из нагревательной печи, торсионных весов и контактного термометра, при 260 , 270 , 280 и 290°C . Методом графического дифференцирования кривых потери массы образца от времени нагревания находили скорость деструкции при одинаковой глубине распада образца. Энергию активации термоокислительной деструкции рассчитывали по уравнению Аррениуса: $E_a = -4.575 \operatorname{tg} \alpha$, где $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона прямой логарифма скорости термораспада от обратной температуры.

Спектры ЯМР ^1H 2%-ных растворов ПММА в дейтерохлороформе снимали на ЯМР-Фурье спектрометре "Тесла БС-567А" с рабочей частотой 100 МГц при 50°C . Вероятность мезоприсоединения в ходе полимеризации MMA вычисляли из соотношения площадей сигналов гетеро- и синдиотактических триад CH_3 -группы ПММА.

Калориметрические исследования проводили на дифференциальном автоматическом калориметре типа Кальве, состоящем из микрокалориметра, компьютерно-измерительной системы, блока управления и калибровки. Основные метрологические параметры калориметра таковы: погрешность измерения энергии тепловыделения не превышала 2%, установка рабочей температуры ± 0.5 К, чувствительность измерительных термобатарей калориметра в режиме прямого измерения составляла не менее 100 мкВ/мкВт, дрейф чувствительной схемы – не более 0.75×10^{-6} В/К, постоянная времени τ в режиме прямого измерения 220 с. Электрическая схема калориметра обеспечивала измерение не менее 98% теплового потока. Измерения выполняли в атмосфере сухого аргона при давлении 1 атм по методике, описанной в работе [12].

Для исследования светорассеяния растворов полимеров использовали нефелометр ФПС-3М с $\lambda = 446$ нм. Источником света служила ртутная лампа ДРШ-250. Внутренний эталон калибровали

Таблица 1. Чувствительность к экстремальному УФ-излучению (числитель) и рентгеновскому излучению (знаменатель) пленок различных образцов ПММА

| Образец | Полимер | $M_w \times 10^{-3}$ | $\frac{M_w}{M_n}$ | Чувствительность, мДж/см ² | Контраст γ |
|---------|------------|----------------------|-------------------|---------------------------------------|-------------------|
| А | ПММА | 225 | 2.4 | 55/290 | 3.3 |
| Б | ПММА + ДС | 229 | 1.7 | 40/135 | 6.0 |
| В | ПММА + ДДМ | 270 | 1.7 | 40/140 | 4.0 |

по интенсивности светорассеивания спектрально чистого бензола, инкремент показателя преломления определяли с помощью дифференциального рефрактометра, откалиброванного по раствору сахарозы. Рабочие растворы полимеров предварительно обеспыливали фильтрацией под давлением через картонные фильтры. Из результатов измерений, обработанных методом двойной экстраполяции Зима по оригинальной программе, по известным уравнениям [13] находили значения M_w^* и второго вириального коэффициента A_2 . Значения коэффициента избирательной сольватации $\lambda_{\text{МЭК}}$ растворов ПММА в смешанном растворителе МЭК–ИПС рассчитывали по уравнению

$$\lambda_{\text{МЭК}} = \left(\left[\frac{M_w^*}{M_w} \right]^{0.5} - 1 \right) \frac{dn/dc}{dn/d\phi}, \quad (1)$$

где M_w^* – кажущаяся ММ, M_w – истинная ММ, dn/dc – инкремент показателя преломления раствора полимера, $dn/d\phi$ – инкремент показателя преломления смешанного растворителя.

Исследования методом малоугловой рентгено-графии проводили на установке КРМ-1 с коллиминацией первичного пучка по схеме Кратки (излучение $\text{Cu}K_\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) [14]. Интенсивность рентгеновских лучей регистрировали в интервале 5–120 угл. мин, относительная ошибка измерения не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки свойств ПММА были синтезированы образцы с ДДМ, ДС и без передатчика цепи с близкими значениями ММ. Исходные характеристики полимеров и результаты исследования чувствительности их пленок к экстремальному УФ-излучению в области 13 нм и рентгеновскому

излучению с длиной волны 4.4 нм представлены в табл. 1. Как видно, модифицированные передатчиками цепи полимеры Б и В имеют близкие значения чувствительности и в 1.4–2 раза чувствительнее немодифицированного образца А. При этом контрастность модифицированных резистов не только не ухудшилась, но даже превысила контраст образца А. Таким образом, два разных по химическому строению передатчика цепи, характеризующиеся различными константами передачи ($C_{\text{ДС}} = 0.06$, $C_{\text{ДДМ}} = 0.20$), оказывают одинаковое влияние на литографические свойства резиста. Прежде всего, это можно было бы отнести за счет наличия слабых связей Si–Si и Si–C, что отмечено выше, и связей C–S ($E_{\text{C–S}} = 306.7 \text{ кДж/моль}$) [15] в образцах ПММА, полученных в присутствии передатчиков, а также за счет понижения индекса полидисперсности модифицированных полимеров, исходя из известных представлений [1]. Кроме того, эффект передатчиков цепи может быть связан с возможным влиянием их на структуру полимера. Для проверки данного предположения был проведен ряд исследований структуры и свойств полученных полимеров.

Результаты исследований методом ЯМР ^1H , представленные в табл. 2, показывают, что в макромолекулах ПММА, сформированных в условиях реакции передачи цепи, заметно уменьшается

Таблица 2. Микроструктура образцов ПММА, полученных в различных условиях

| Образец | Вероятность мезоприсоединения | Доли триад | | |
|---------|-------------------------------|------------|--------|--------|
| | | синдио | изо | гетеро |
| А | 0.22 | 0.6084 | 0.0484 | 0.3432 |
| Б | 0.24 | 0.5776 | 0.0576 | 0.3648 |
| В | 0.25 | 0.5589 | 0.0635 | 0.3776 |

Таблица 3. Физические свойства образцов ПММА

| Образец | T_c^* , °C | Плотность $d \pm \Delta d \times 10^4$, г/см ³ | Коэффициент упаковки K | Свободный объем V_E | E_a термодеструк- ции, кДж/моль |
|---------|--------------|---|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| А | 109/102 | 1.1900 ± 4 | 0.694 | 25.8 | 160.9 |
| Б | 101/92 | 1.1830 ± 2 | 0.689 | 26.3 | 142.8 |
| В | 100/92 | 1.1720 ± 8 | 0.682 | 27.1 | 147.5 |

* Определяли методами ДТА (числитель) и порошковой термомеханики (знаменатель).

доля синдиотактических триад и возрастает доля гетеро- и изотриад. При изучении макроскопических свойств было выявлено, что плотность, температура стеклования и энергия активации термоокислительной деструкции полимеров Б и В, полученных в присутствии передатчиков цепи, понижаются по сравнению с немодифицированным образцом А (табл. 3). Из данных по плотности по формуле (2) были рассчитаны характеристики молекулярной упаковки – коэффициент упаковки K и свободный объем $V_E = V_p - V_w$:

$$K = \frac{V_w}{V_p} = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{M/d}, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро, M – молекулярная масса основного звена, V_p – мольный объем полимера, d – относительная плотность полимера, V_w – собственный объем моля звеньев полимера, ΔV_i – инкременты объемов атомов и атомных группировок повторяющегося звена, рассчитанные по методу Аскадского [16]. Расчеты показывают, что уменьшение плотности полимеров обусловлено понижением плотности упаковки макромолекул и возрастанием доли свободного объема в полимере, т.е. модифицированные полимеры имеют более рыхлую структуру по сравнению с немодифицированным. По-видимому, это является дополнительной, а возможно, и основной причиной, ответственной за увеличение чувствительности к излучению модифицированных передатчиками цепи резистов. Во-первых, рыхлая упаковка макромолекул способствует ослаблению клеточного эффекта при образовании радикалов в момент экспонирования, что приводит к повышению радиационно-химического выхода реакций деструкции полимера и соответственно его чувствительности к излучению. Во-вторых, уменьшение T_c

означает увеличение подвижности полимерных сегментов, что способствует росту скорости растворения резиста и уменьшает вероятность рекомбинации радикальных продуктов разрыва в момент растворения [17]. Понижение энергии активации термоокислительной деструкции модифицированных полимеров подтверждает высказанное предположение о наличии в их макромолекулах слабых связей, таких как C–Si и Si–Si в полимере с концевыми дисиланильными фрагментами и C–S в полимере, полученном в присутствии меркаптана. Такие связи, безусловно, вносят вклад в повышение эффективности радиационной деструкции модифицированных полимеров при облучении.

Предложенная трактовка характера влияния передатчиков цепи на чувствительность полимеров к излучению не может быть полной без объяснения причин формирования более рыхлой молекулярной упаковки модифицированных полимеров. Мы полагаем, что это связано с увеличением вклада реакции передачи цепи на полимер при синтезе до глубоких конверсий и соответственно с появлением слабой разветвленности модифицированных цепей. Известно [18], что при протекании реакции передачи цепи через ПММА возможны два процесса: один – через концевые группы, другой – через водород метиленовой группы основной цепи. Принимая во внимание определенные изменения триадного состава в модифицированных полимерах, можно предположить, что они создают предпосылки для усиления роли реакций передачи цепи второго типа и появления узлов ветвления. Именно разветвленностью можно объяснить понижение плотности модифицированных передатчиками цепи полимеров. Кроме того, узлы ветвления, помимо слабых связей могут быть еще одним потенциаль-

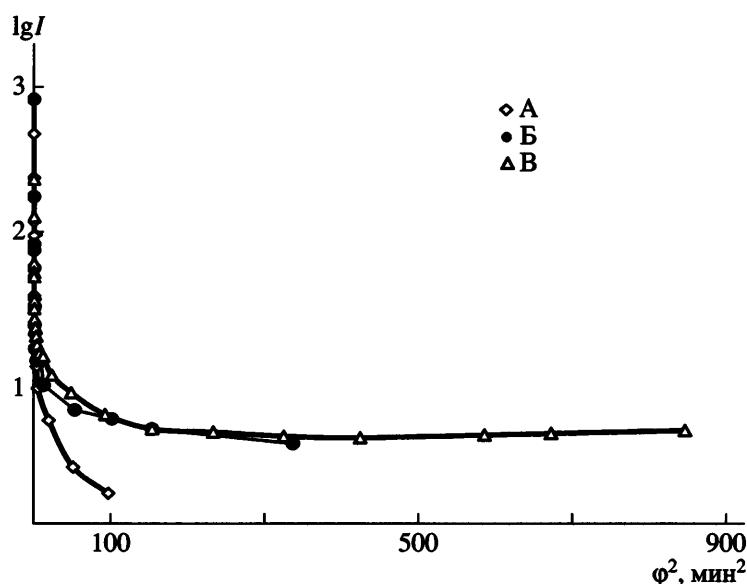


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния растворов ПММА (A, Б, В) в хлороформе. Пояснения в тексте.

ным центром радиационной деструкции полиме-ра, ответственным за повышение чувствительно-сти резистов.

Косвенным подтверждением разветвленности макромолекул образцов Б и В могут служить и данные малоугловой рентгенографии растворов полимеров. На рис. 1 представлены кривые малоуглового рассеяния растворов ПММА в хлороформе в виде зависимости логарифма интенсивности $\lg I$ от квадрата угла рассеяния ϕ^2 . Вид кривых свидетельствует о полидисперсности изученных систем, поэтому для оценки радиусов инерции макромолекул был применен метод касательных, получивший широкое распространение благодаря работам [19–21]. Исходя из значений тангенса углов наклона касательных к кривым, изображенным на рис. 1, по формуле (3) были рассчитаны размеры макромолекул ($2R$) двух условных фракций полимеров:

$$R = -\frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{3 \operatorname{tg} \alpha \frac{1}{\lg e}}, \quad (3)$$

где $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Представленные ниже результаты расчетов, а также функции распределения по размерам макромолекул образцов А и В (рис. 2) показывают, что модифицированные полимеры характеризуются меньшими размерами макромоле-

кул по сравнению с образцом А, что доказывает их возможную разветвленность.

| ПММА | $2R_1, \text{ \AA}$ | $2R_2, \text{ \AA}$ |
|------|---------------------|---------------------|
| А | 30 | 70 |
| Б | 20 | 40 |
| В | 20 | 40 |

С позиции разветвленности модифицированных полимеров и их рыхло упакованной структуры находят удовлетворительное объяснение и

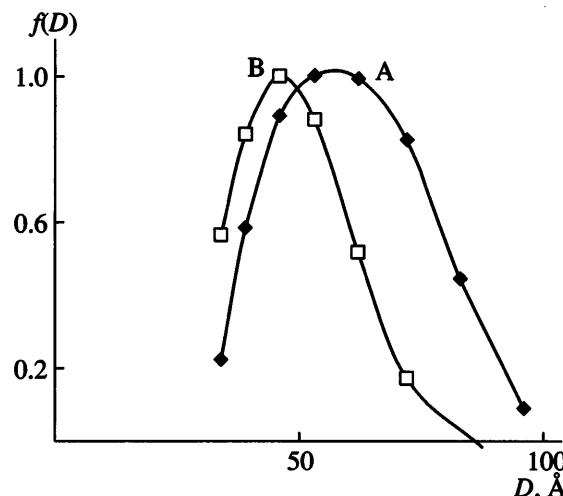


Рис. 2. Кривые распределения по размерам макромолекул образцов А и В, полученные методом малоугловой рентгенографии.

Таблица 4. Энталпии растворения образцов ПММА в метилэтилкетоне и диглиме (298.15 К)

| Образец | $-H_p$, кДж/моль | |
|---------|-------------------|-----------------|
| | МЭК | диглим |
| А | 0.58 ± 0.03 | 1.58 ± 0.05 |
| Б | 0.86 ± 0.04 | 2.07 ± 0.04 |
| В | 1.08 ± 0.04 | 2.56 ± 0.06 |

данные калориметрических исследований (табл. 4). Как видно, процесс растворения полимеров экзотермичен, и модифицированные передатчиками образцы ПММА растворяются с большим тепловым эффектом. Тепловой эффект растворения стеклообразного полимера в жидкости является интегральной величиной, состоящей из энталпийных вкладов эндотермического перехода аморфного полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое ΔH_c и экзотермического процесса сольватации макромолекул растворителем $\Delta H_{\text{сольв}}$. Учитывая, что вклад от $\Delta H_{\text{сольв}}$ в общий тепловой эффект растворения для всех образцов ПММА одинаков, рост ΔH_p по абсолютной величине при растворении модифицированных полимеров Б и В можно объяснить их более рыхлой надмолекулярной структурой по сравнению с образцом А.

Поскольку чувствительность и контрастность позитивного резиста к излучению определяются не только способностью полимера к деструкции, но и его растворимостью в проявителе [1], для полного выяснения причин модифицирующего влияния передатчиков цепи была исследована кинетика растворения субмикронных пленок рези-

стов в широко используемом для проявления смешанном растворителе МЭК–ИПС. При этом было рассчитано отношение скоростей растворения экспонированного w и неэкспонированного резиста w_0 , которое является важным показателем, позволяющим оценить чувствительность резиста: чем больше w/w_0 , тем выше чувствительность. Результаты исследований, представленные в табл. 5, показывают, что модифицированные резисты Б и В характеризуются большими значениями w/w_0 по сравнению с резистом А, причем, чем выше доза излучения, тем выше это различие. Полученные данные полностью согласуются с тенденцией возрастания чувствительности к излучению резистов Б и В и легко объясняются данными калориметрических и термомеханических исследований. Действительно, рыхлая упаковка модифицированных макромолекул обеспечивает более легкое проникновение проявителя в пустоты, а их повышенная по сравнению с немодифицированными макромолекулами подвижность увеличивает скорость диффузии полимерных цепей из твердой фазы в раствор. Методом светорассеяния было оценено термодинамическое качество растворителя, характеризуемое величиной второго вирального коэффициента, как при растворении полимеров в МЭК, так и в смешанном растворителе МЭК–ИПС. Кроме того, для тройной системы полимер–бинарный растворитель был рассчитан коэффициент избирательной сольватации макромолекул одним из растворителей ($\lambda_{\text{МЭК}}$). Результаты, представленные в табл. 6, показывают, что в полном соответствии с описанными выше характеристиками растворимости полимеров термодинамическое качество обоих растворителей для модифицированных полимеров Б и В лучше, чем для образца А. Из данных по избирательной сольватации видно, что макромолеку-

Таблица 5. Скорость растворения пленок ПММА, экспонированных различными дозами экстремального УФ-излучения, в проявителе МЭК : ИПС = 50 : 50 об. %

| Доза излучения, мДж/см ² | Скорость растворения, %/мин | | | w/w_0 | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----|-----|---------|-----|-----|
| | А | Б | В | А | Б | В |
| 0 | 14 | 20 | 25 | — | — | — |
| 5.5 | 23 | 34 | 55 | 1.6 | 1.7 | 2.2 |
| 8.0 | 23 | 65 | 81 | 1.6 | 3.3 | 3.2 |
| 11.0 | 30 | 100 | 100 | 2.1 | 5 | 4 |

Таблица 6. Термодинамические характеристики растворов ПММА

| Образец | $A_2 \times 10^5$, м ³ моль/кг ² | | $\lambda_{\text{МЭК}}$, мл/г |
|---------|---|---------|-------------------------------|
| | МЭК | МЭК-ИПС | |
| А | 62 | 36.0 | 0.24 |
| Б | 50 | 4.4 | 2.30 |
| В | 29 | 2.8 | 1.20 |

лы ПММА в бинарном растворителе МЭК-ИПС избирательно сольватированы молекулами МЭК и что коэффициент избирательной сольватации полимеров Б и В в 5 раз выше, чем для немодифицированного полимера А. Это означает, что при проявлении модифицированных резистов локальный состав проявителя в приграничной области с полимерной пленкой существенно обеднен сильным растворителем МЭК. Последнее в свою очередь повышает селективность проявителя по отношению к облученным и необлученным участкам резиста и соответственно контрастность проявления изображения.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что повышение чувствительности к излучению полимеров, полученных в присутствии передатчиков цепи – пентаметилдисилана и додецилмеркаптана, связано, с одной стороны, с появлением новых типов слабых связей в полимерах и уменьшением полидисперсности, а с другой – с формированием более рыхлой надмолекулярной структуры в условиях реакции передачи цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моро У. Микролитография. М.: Мир, 1990.
2. Булгакова С.А., Семчиков Ю.Д., Семенов В.В., Новожилов А.В., Корсаков В.С., Максимов С.И. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 4. С. 706.
3. Ольдекоп Ю.А., Майер Н.А. Введение в элементоорганическую химию. Минск: Наука и техника, 1973.
4. Гурвич Л.В., Каракецов Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
5. Kumada M., Tamao K. // Adv. Organomet. Chem. 1968. V. 6. P. 19.
6. Hengge E. // Top. Curr. Chem. 1974. V. 51. P. 1.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / Под ред. А.М. Варшавского. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
8. Булгакова С.А., Лопатин А.Я., Лучин В.И., Мазанова Л.М., Семчиков Ю.Д. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. № 1. С. 140.
9. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
10. Урьяш В.Ф., Мочалов А.Н., Покровский В.А. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1978. Вып. 7. С. 88.
11. Камский Р.А., Мячев В.А. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1983. С. 108.
12. Кирьянов К.В. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1983. С. 58.
13. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.
14. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
15. Franklin J.L., Lumpkin H.E. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 4. P. 1023.
16. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981.
17. Sharma W., Pethrik R., Affrossman S. // Polymer. 1982. V. 23. № 12. P. 1732.
18. Schulz G.V., Henrici G., Olive S. // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. № 83. P. 45.
19. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
20. Порай-Кошиц Е.А., Филипович В.Н. // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
21. Стэттон В. // Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Б. Ки. М.: Мир, 1966. Гл. VI. С. 188.

Physical Aspects of the Effect of Chain Transfer Agents on the Properties of Poly(methyl methacrylate)

S. A. Bulgakova^a, Yu. D. Semchikov^b, K. V. Kir'yanov^b,
T. A. Gracheva^b, and K. S. Klychkov^b

^a Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

^b Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia
e-mail: sbulg@mail.ru

Abstract—It was found that PMMA prepared in the presence of the chain transfer agents dodecyl mercaptan and pentamethyldisilane possess noticeably better properties as a radiation resist relative to the polymer with a close molecular mass obtained in the absence of a transfer agent. By means of densitometry, GPC, calorimetry, small-angle X-ray scattering, and light scattering, it was shown that the existence of weak bonds, the narrowing of the molecular-mass distribution, and the formation of a looser supermolecular structure are responsible for the enhancement of the sensitivity of the polymers prepared under the chain-transfer reaction conditions.