

05;11

Исследование поверхностной структуры пленок Ленгмюра–Блоджетт гребнеобразного жесткоцепного преполимера полиимида методом атомно-силовой микроскопии

© С.И. Голоудина, В.В. Лучинин, В.В. Розанов, В.М. Пасюта,
В.П. Склизкова, В.В. Кудрявцев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
E-mail: lb_lab@cmid.ru

Институт аналитического приборостроения РАН, С.-Петербург
Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 4 мая 2006 г.

Методом атомно-силовой микроскопии проведены исследования поверхности трехслойной пленки Ленгмюра–Блоджетт жесткоцепного гребнеобразного преполимера полиимида — алкиламмонийной соли полиамидокислоты. Обнаружено присутствие в пленке надмолекулярных образований, состоящих из двумерных доменов, в которых алифатические цепи макромолекул преполимера ориентированы перпендикулярно подложке. На основании полученных результатов предложен механизм формирования надмолекулярной структуры в пленке.

PACS: 68.37.-d

Исследование поверхностной структуры пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) преполимеров полиимидов (ПИ) является актуальным в связи с использованием ультратонких ПИ пленок при создании наноструктур и нанослоевых композиций различного функционального назначения [1–5].

В работе [6] сообщалось о получении пленок ЛБ гребнеобразного преполимера жесткоцепного ПИ — алкиламмонийной соли полиамидокислоты (ПАК). Использованный жесткоцепный ПИ синтезирован на базе диангида 3, 3', 4 4'-дифенилтетракарбонной кислоты и ортотолидина (ДФ-оТД). Макромолекула соли ПАК содержит в каждом

повторяющемся звене по две молекулы третичного амина с тремя алифатическими цепями (C_{18}). Исследования поверхности пленок соли ПАК, содержащих 3 и 29 монослоев, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что поверхность пленок состоит из доменов округлой или удлиненной формы [6,7], причем доменный характер поверхностной структуры пленок соли ПАК наследуется пленкой ПИ. Полученные АСМ-изображения позволили судить о размерах доменов и характере их распределения по поверхности пленки, однако оставалось неясным, чем обусловлена доменная структура пленки и каков механизм ее образования.

В связи с этим представляет интерес исследование поверхности пленки ЛБ на начальной стадии ее формирования, т.е. при нанесении на подложку первых монослоев соли ПАК.

В настоящей работе на подложку монокристаллического кремния (100) наносили три монослоя соли ПАК при поверхностном давлении 25 mN/m. Подложка предварительно травилась в разбавленном растворе плавиковой кислоты для уменьшения толщины окисного слоя. Первый слой наносили при поднятии подложки из воды, второй и третий слои — при погружении и поднятии подложки соответственно. Скорость движения подложки была 0.2 cm/min. Коэффициент переноса равнялся единице.

Топографию поверхности пленки исследовали методом АСМ в полуконтактном режиме, кроме того, для анализа поверхности был использован метод фазового контраста. На полученных изображениях видно, что поверхность пленки ЛБ соли ПАК состоит из доменов размером 100–200 nm, образующих плотную укладку. На рис. 1 приведено изображение поверхности образца, на котором помимо сплошной пленки и чистой поверхности подложки виден участок пленки, состоящий из отдельных доменов. Изображение пленки на том же участке поверхности образца, полученное в режиме фазового контраста (рис. 2), позволяет увидеть четкие границы между доменами и подтверждает наличие на изображении двух типов поверхности: поверхности пленки и поверхности подложки без пленки.

На рис. 2 приведен профиль участка поверхности пленки, состоящей из отдельных доменов, высота которых приблизительно равна 3 и 6 nm, а высота ступеньки на границе пленки и подложки составляет примерно 9 nm. Таким образом, наблюдаемая толщина пленки на разных участках поверхности является кратной 3 nm. Ранее [3] при исследовании

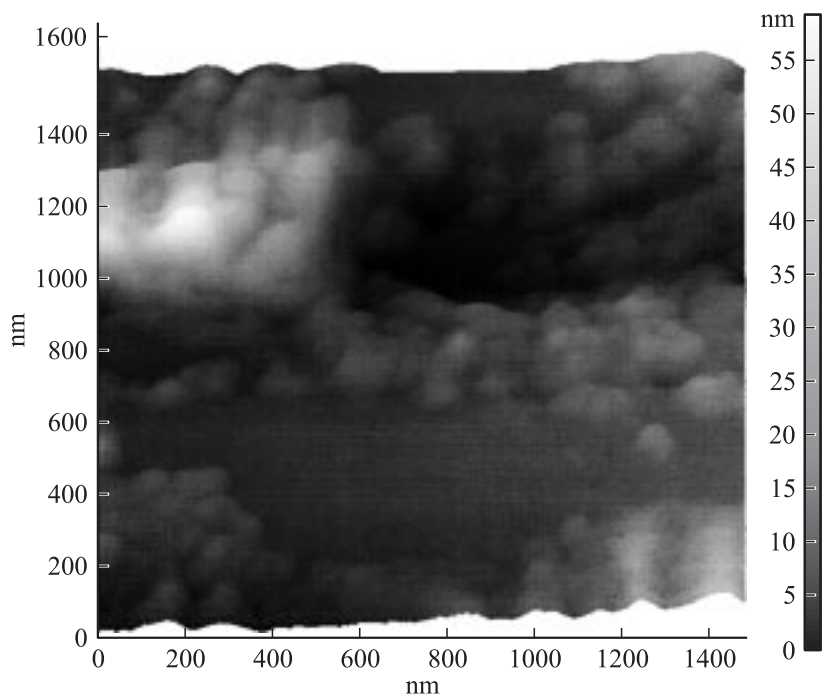


Рис. 1. Изображение участка поверхности трехслойной пленки ЛБ соли ПАК, полученное методом АСМ в режиме топографии.

пленок ЛБ соли ПАК, содержащих 29 слоев, методом рентгеновской малоугловой дифракции было показано, что в пленке присутствуют слои молекул соли ПАК, расположенные параллельно подложке, а толщина бислоя в пленке составляет 5.49 nm, соответственно толщина одного слоя равна 2.75 nm. С учетом модельных представлений о строении молекул соли ПАК полученное значение толщины одного слоя свидетельствует о вертикальной ориентации алифатических цепей молекул соли ПАК относительно поверхности подложки. Сопоставляя эти данные с результатами исследования 3-слойной пленки (рис. 1, 2), можно с достаточной степенью уверенности утверждать, что наблюдаемые в пленке надмолекулярные образования соответствуют по высоте

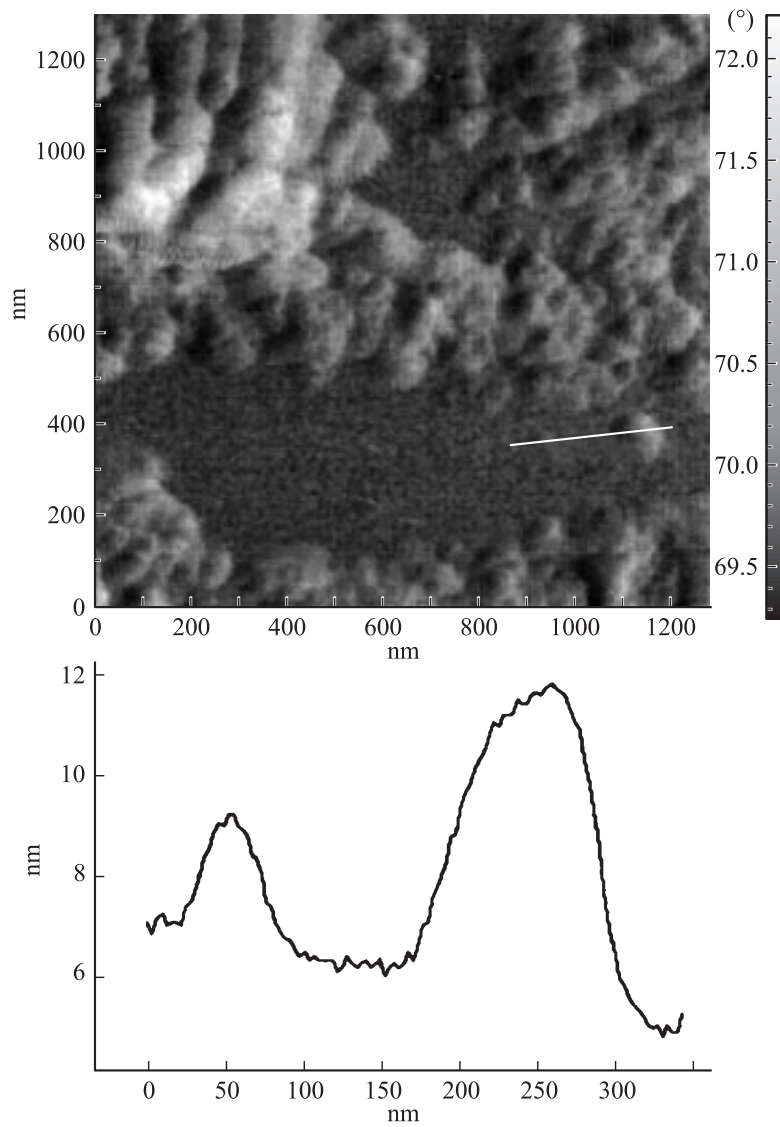


Рис. 2. Изображение поверхности трехслойной пленки ЛБ соли ПАК, полученное методом АСМ в режиме фазового контраста и профиль участка поверхности пленки (выделен белой линией), состоящей из отдельных доменов.

одному, двум и трем монослоям соли ПАК, в которых алифатические цепи молекул ориентированы по нормали в подложке.

На основании полученных данных можно предложить механизм формирования надмолекулярной структуры пленки ЛБ соли ПАК, элементом которой является двумерный домен, высота которого соответствует толщине одного монослоя. Наиболее вероятно, что двумерные домены образуются на поверхности воды при формировании монослоя соли ПАК: в процессе растекания раствора соли ПАК по поверхности воды и по мере испарения растворителя. Их образование обусловлено внутри- и межмолекулярным взаимодействием основных цепей макромолекул и взаимодействием их боковых групп — длинных алифатических цепей (C₁₈).

В процессе нанесения на подложку первого монослоя двумерные домены закрепляются на ее поверхности, а при нанесении последующих монослоев осаждение двумерных доменов происходит преимущественно на этих участках поверхности подложки. По мере увеличения количества слоев в пленке происходят последовательное наслаивание двумерных доменов друг на друга и образование „стопок“ двумерных доменов. Неравномерность в распределении двумерных доменов по поверхности подложки при осаждении первого слоя и нерегулярность в наслаивании двумерных доменов обуславливают „бугристый“ характер поверхности пленки.

Предложенный механизм формирования надмолекулярной структуры ЛБ пленки соли ПАК позволяет объяснить особенности ее рельефа и дает возможность влиять на ее поверхностную структуру.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (код проекта № 05-03-33194).

Список литературы

- [1] Kakimoto M., Suzuki M., Imai Y., Iwamoto M., Konishi T., Hino T. // Chem. Lett. 1986. P. 823–826.
- [2] Арсланов А.А. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
- [3] RU 2193255, H01L 21/18, 2002. Лучинин В.В., Козодаев Д.А., Голоудина С.И. и др. // Бюл. 2002. № 28. (1ч). С. 5.

- [4] *Polotskaya G.A., Sklizkova V.P., Goloudina S.I. et al. // 4th International Symposium „Molecular Order and Mobility in Polymer Systems“. St. Petersburg, 2002. P. 125.*
- [5] *Лучинин В.В., Голоудина С.И., Пасюта В.М. и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 8. С. 57–61.*
- [6] *Голоудина С.И., Склизкова В.П., Пасюта В.М. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 10. С. 93–99.*
- [7] *Голоудина С.И., Лучинин В.В., Пасюта В.М. и др. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. ст. 2004. Вып. XI. Ч. 1. С. 426–429.*