

УДК 539.211.08

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

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ АЛКИЛАММОНИЙНОЙ СОЛИ ЖЕСТКОЦЕПНОЙ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ И ПОЛИИМИДА МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ И КОНФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСКОПИИ

Методами конфокальной лазерной и атомно-силовой микроскопии исследовались пленки Ленгмюра—Блоджетт преполимера (алкиламмонийной соли жесткоцепной полиамидокислоты) и соответствующего полиимида. Анализ поверхности пленок проводился при различных масштабах площади поверхности: от большей площади сканирования к меньшей. Это дало возможность проследить изменение морфологии структуры поверхности на различных масштабах ее измерения и выявить характерные черты в структурной организации поверхности пленок при переходе от микро- к наноуровню.

Кл. сл.: соль полиамидокислоты, полиимидная пленка, доменная структура, пленки Ленгмюра—Блоджетт, конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, атомно-силовая микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные пленки полиимидов, получаемые в результате имидизации пленок Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ-пленок) преполимеров [1], находят применение при создании устройств микро- и наноэлектроники, оптоэлектроники, микро- и наносистемной техники [2, 3]. Перспективность использования полиимидных пленок обусловлена их высокой термической, химической и механической стойкостью, а также возможностью формировать на твердой подложке нанослой толщиной от 0.5 нм. Изучение структуры поверхности пленок и понимание механизма ее формирования позволяет решить проблему, связанную с получением тонких и однородных пленок с прогнозируемыми свойствами.

В настоящее время для исследования структуры поверхности ЛБ-пленок широко используются методы сканирующей зондовой микроскопии. Так, информация об укладке полимерных цепей на поверхности полиимидных пленок получена с помощью метода сканирующей туннельной микроскопии [4, 5]. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и микроскопии сил трения исследованы морфология монослоев алкиламмонийных солей полиамидокислоты (ПАК) и их полиимидов [6–8]. Анализ поверхности пленок в этих работах проведен на площади сканирования 20×20 мкм и 5×5 мкм. Показано, что на поверхности монослоев солей ПАК, содержащих в каждом повторяющемся звене полимерной цепи две или четыре алифатические цепи, формируются образования

округлой формы, размеры которых составляют: $0.5 \div 2.0$ мкм [6], $0.3 \div 0.8$ мкм [7], $2 \div 5$ мкм [8]. Наиболее ровной и однородной является поверхность монослоев солей ПАК, содержащих в каждом повторяющемся звене полимерной цепи шесть алифатических цепей. Поверхность этих монослоев состоит из доменов размером менее 100 нм [8].

В работе [9] методом АСМ исследована морфология поверхности многослойных ЛБ-пленок (29 слоев), содержащих в каждом повторяющемся звене полимерной цепи шесть алифатических цепей. Анализ поверхности пленок, проведенный на площади 3×3 мкм, показал, структура поверхности пленок состоит из доменов. Размеры доменов и плотность их расположения на поверхности зависят от величины поверхностного давления в монослое на этапе формирования ЛБ-пленки соли ПАК. Поверхность пленок полиимида, полученных в ходе термической имидизации, также имеет доменное строение.

В работе [10] методом АСМ исследована поверхность ЛБ-пленки соли ПАК (3 слоя) на площади сканирования 1.2×1.2 мкм и обнаружено наличие отдельных доменов на поверхности кремниевой подложки. Высота этих доменов соответствует толщине монослоя соли ПАК, а латеральный размер составляет ≈ 100 нм.

В настоящей работе для изучения структуры поверхности многослойной (29 слоев) ЛБ-пленки соли ПАК и ее полиимида использованы методы конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Использование метода КЛСМ позволяет

получить информацию о структурной неоднородности пленки и подложки на микронном и субмикронном уровнях, а метод АСМ дает возможность провести детальный анализ структурной организации поверхности на наноуровне.

МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В качестве преполимера в работе использовалась алкиламмонийная соль ПАК, полученная на основе диангирида 3,3', 4,4'-дифенилкарбоновой кислоты и *o*-толидина (ДФ-оТД) с двумя мультицепями третичного амина (*o*, *o'*, *o''*-тригексакананоилтриэталлоамин) (рис. 1).

Условия получения монослоев соли ПАК на поверхности воды приведены в работе [9]. Согласно изотерме сжатия монослоя соли ПАК (рис. 2), полимерные цепи образуют на поверхно-

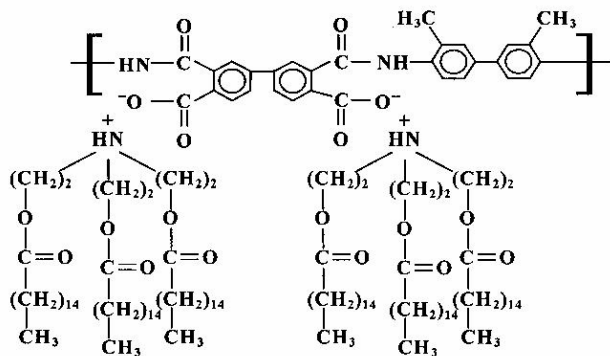


Рис. 1. Структурная формула молекулы соли ПАК

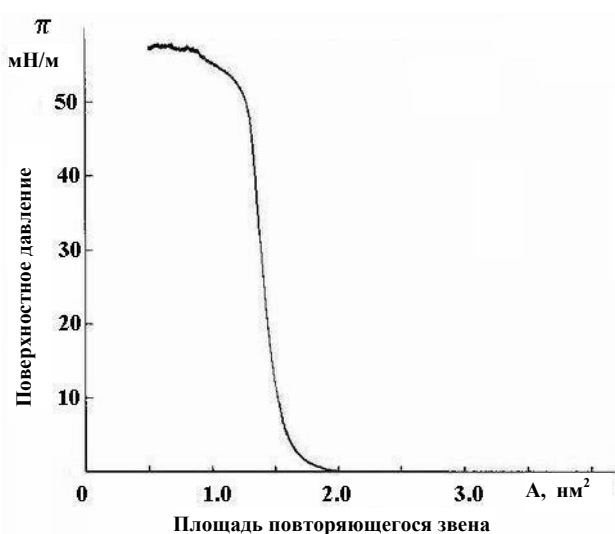


Рис. 2. π — A изотерма сжатия монослоев соли ПАК

сти воды плотную упаковку. Монослой соли ПАК наносился на подложку кремния, которая предварительно погружалась в раствор плавиковой кислоты с целью уменьшения толщины окисного слоя.

Пленки ЛБ получали при поверхностном давлении в монослое 25 мН/м. Первый слой наносился при подтягивании подложки из воды со скоростью 0.08 см·мин⁻¹, остальные — со скоростью 0.2 см·мин⁻¹. После нанесения первого подложка сушилась при комнатной температуре в течение суток. В дальнейшем после каждого цикла "погружение—поднятие" сквозь воду подложка с пленкой сушилась на воздухе 15–20 мин. Наблюдался Y-тип переноса монослоя на подложку. Значение коэффициента переноса определялось для каждого слоя и составляло от 1 до 1.06. Таким способом была получена пленка ЛБ толщиной в 29 слоев. Пленка полиимида образовывалась в результате нагревания пленки ЛБ соли ПАК до температуры 400 °С. Толщина пленок, измеренная с помощью метода отражательной эллипсометрии, составляла для соли ПАК — 92.5 нм, а для полиимида — 16.8 нм [9].

АСМ-измерения поверхности ЛБ-пленок проводили с помощью микроскопа "Смена" (НТ-МДТ, Россия) в прерывисто-контактном режиме. АСМ-изображения были получены в режимах топографии и фазового контраста. В работе использовали кремниевые кантилеверы NSC11.

КЛСМ-измерения поверхности ЛБ-пленок проводили с помощью микроскопа "Leica TCS SL" (Leica, Германия) в отраженном свете на длине волны 488 нм. Были использованы объективы 10 × 0.3 HC PL Fluotar и 63 × 1.32 HCX PL APO.

Исследования поверхности пленок проводили на воздухе. Методом КЛСМ получены изображения пленок на площадях сканирования 50 × 50 мкм и 20 × 20 мкм, а методом АСМ — на площадях сканирования 15 × 15 мкм, 6 × 6 мкм, 3 × 3 мкм, 1.5 × 1.5 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура поверхности пленки соли ПАК

На рис. 3 приведено изображение пленки соли ПАК, полученное методом КЛСМ. Изображение содержит комплексную информацию об отражающей способности пленки и подложки: отражении лазерного пучка от границ раздела сред "воздух—полимер" и "полимер—подложка", рассеянии и поглощении лазерного пучка на структурных неоднородностях пленки и поверхности подложки, а также неоднородностях, связанных с толщиной пленки.

Анализ КЛСМ-изображения на площади сканирования 50 × 50 мкм (рис. 3, а) позволяет сделать

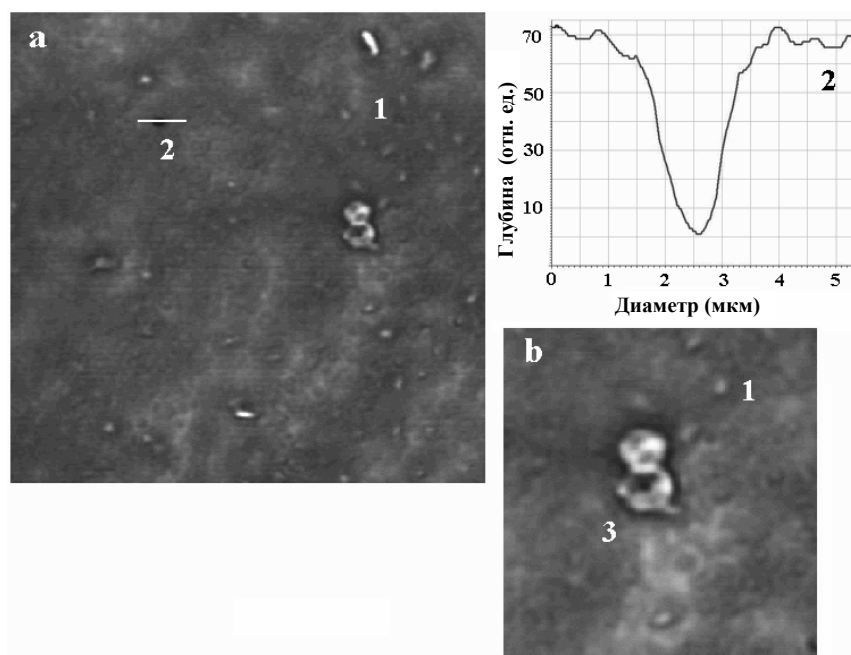


Рис. 3. КЛСМ-изображение поверхности ЛБ-пленки соли ПАК. Площадь сканирования 50×50 мкм (а) и 20×20 мкм (б): 1 — отдельные светлые пятна (локальные выступы); 2 — поры; 3 — включение

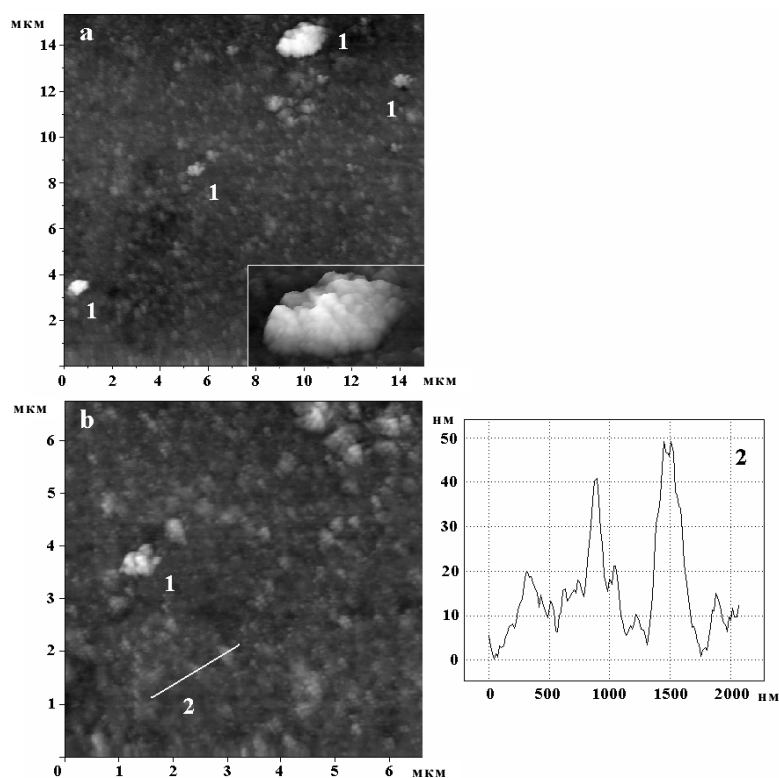


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности ЛБ пленки соли ПАК. а — крупные "бугры" (1) (увеличенное изображение "бугра" на вставке, показывающее его структурную неоднородность); б — участок поверхности с мелкими "буграми": сечение (2) показывает "бугристый" характер рельефа поверхности

вывод о наличии на поверхности различных видов неоднородностей микронных и субмикронных размеров. Образование такого рода неоднородностей может быть обусловлено особенностями осаждения монослоев соли ПАК на твердую основу. Протяженные светлые области, видимые на темном фоне, могут свидетельствовать о разной толщине пленки или об отличии показателя преломления на разных участках пленки. Отдельные пятна (1) изометричной и вытянутой формы с четкими границами размером $1.5 \div 2$ мкм, вероятнее всего, являются локальными выступами на поверхности пленки. Расстояние между соседними выступами составляет $3 \div 4$ мкм. На изображении можно выделить поры (2) размером ≈ 2 мкм в диаметре, которые, скорее всего, вызваны дефектами поверхности подложки. Имеются также различные включения размером 2×5 мкм (3). При уменьшении площади сканирования до 20×20 мкм (рис. 3, б) становится видно, что светлые и темные участки поверхности образца также являются неоднородными.

На рис. 4, а, и 4, б, приведены изображения пленки соли ПАК, полученные методом АСМ в режиме топографии на площади сканирования 15×15 мкм и 6×6 мкм. Изображения дают возможность интерпретировать рельеф поверхности пленки, как имеющий "бугристый" характер. На поверхности пленки 15×15 мкм (рис. 4, а) имеются крупные "бугры" (1) с латеральными размерами $1 \div 2$ мкм и высотой $100 \div 300$ нм. Латеральные размеры этих "бугров" и расстояние между ними примерно соответствуют размерам пятен (1), которые наблюдаются на рис. 3, а. При большем разрешении (вставка к рис. 4, а) видно, что такие "бугры" состоят из фрагментов с латеральными размерами $100 \div 200$ нм.

При дальнейшем уменьшении области сканирования до 6×6 мкм (рис. 4, б) наблюдаются структуры в виде мелких "бугров". Из результатов измерения профиля участка поверхности пленки (2) можно определить размеры этих "бугров", которые составляют $300 \div 500$ нм в плоскости образца, а их высота равна $20 \div 50$ нм.

На АСМ-изображении, полученном в режиме топографии при сканировании по площади 3×3 мкм (рис. 5, а), начинают проявляться детали строения мелких "бугров", а на изображении при сканировании по площади 1.5×1.5 мкм выявлено, что мелкие "бугры" и поверхность пленки между ними состоит из доменов (рис. 6, а).

На рис. 5, б, и 6, б, представлены изображения поверхности пленки соли ПАК, полученные в режиме фазового контраста. На этих изображениях границы между доменами выглядят более четкими. Приведенные сечения одного и того же участ-

ка поверхности, полученные в двух режимах сканирования (рис. 6), позволяют оценить форму и латеральные размеры доменов (1) и формируемый ими рельеф поверхности пленки (1).

Очевидно, что факторы, влияющие на формирование структуры поверхности микронного, субмикронного и нанометрового масштабов могут иметь различную природу. Наиболее вероятно, что образование доменной структуры пленок ЛБ соли ПАК связано со строением молекулы полимера. Такая структура характерна только для солей ПАК, содержащих в повторяющемся звене шесть

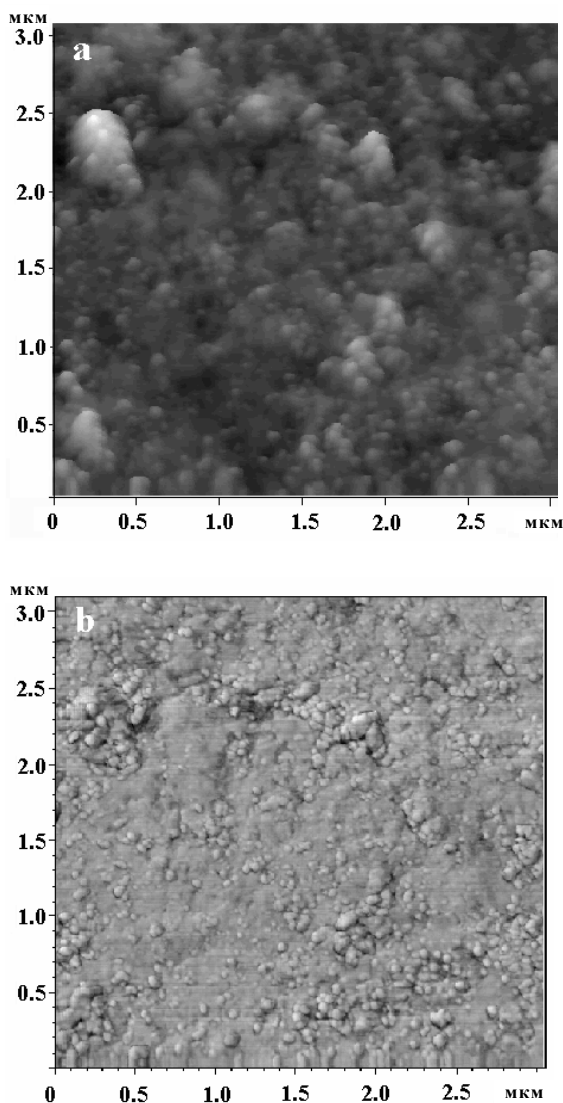


Рис. 5. АСМ-изображение 3×3 мкм участка поверхности пленки соли ПАК, полученное в режимах топографии (а) и фазового контраста (б), на которых отчетливо видны детали строения мелких "бугров"

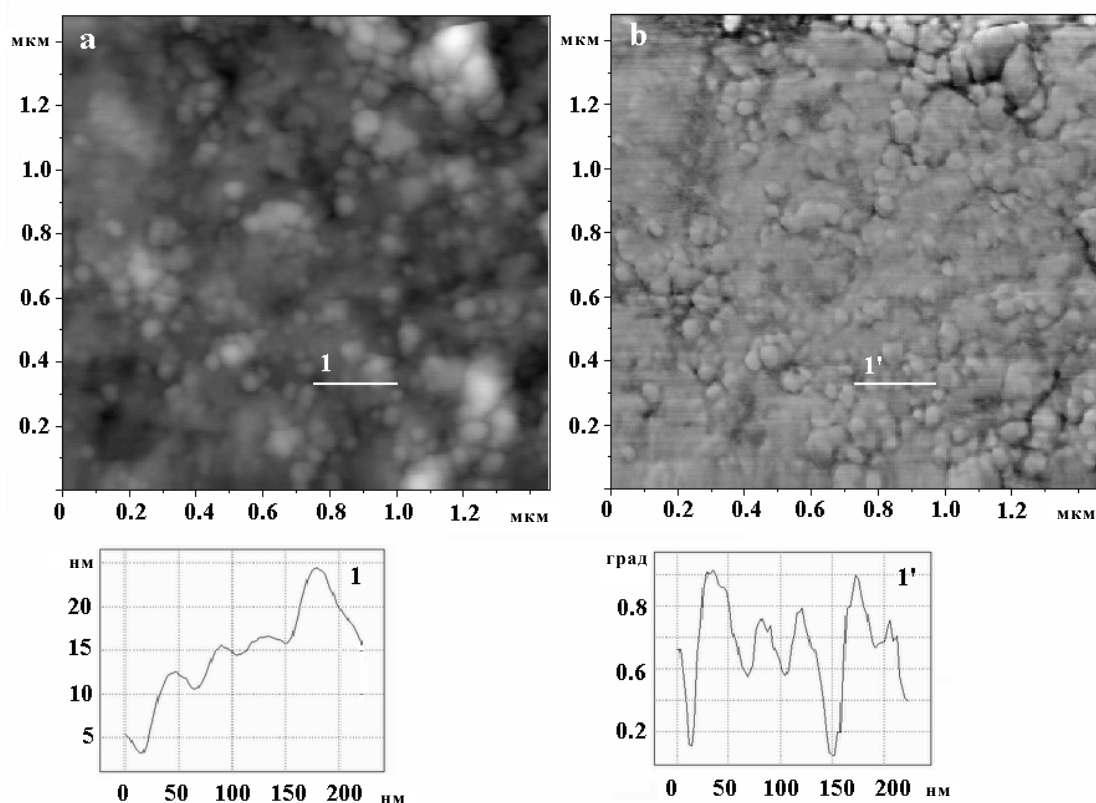


Рис. 6. АСМ-изображение 1.5×1.5 мкм участка поверхности пленки соли ПАК в режимах топографии (а) и фазового контраста (б), отражающее доменную структуру пленки. Показаны сечения для оценки формы и латеральных размеров доменов (1') и формируемого ими рельефа поверхности пленки (1)

алифатических цепей в полимерной цепи, и отсутствует в солях ПАК, содержащих в повторяющемся звене две или четыре алифатические цепи. В работе [10] было предположено, что формирование доменной структуры пленок ЛБ соли ПАК может быть обусловлено осаждением на поверхность подложки двумерных доменов, уже присутствующих в монослое соли ПАК на поверхности воды.

Наиболее вероятно, что присутствие на поверхности пленки "бугров" и крупных образований размером $1 \div 2$ мкм является результатом неоднородного распределения двумерных доменов на поверхности подложки во время формирования ЛБ-пленки. Неоднородное распределение доменов на подложке может быть обусловлено условиями формирования пленок, в том числе особенностями поверхности подложки или процессами самоорганизации доменов. Неоднородность в пленке, полученная на КЛСМ-изображениях, может быть вызвана как особенностями осаждения монослоев на подложку, так и неоднородностью монослоя на поверхности воды.

Структура поверхности полиимидной пленки

Метод КЛСМ не выявил на поверхности пленки полиимида на кремнии каких-либо неоднородностей в микрометровом масштабе. Анализ поверхности полиимидной пленки методом АСМ показал, что при площади сканирования 15×15 мкм и 6×6 мкм отсутствует бугристость пленки и ее поверхность выглядит ровной. При сканировании пленки по площади 3×3 мкм (рис. 7, а и б) было обнаружено, что ее поверхность состоит из доменов. Дальнейшее уменьшение площади сканирования пленки до 1.5×1.5 мкм позволило выявить, что домены в основном плотно прилегают друг к другу. Отмечено также, что домены соли ПАК (рис. 6) и полиимида (рис. 7) имеют сопоставимые латеральные размеры, составляющие менее 200 нм, однако структура поверхности полиимидной пленки имеет более упорядоченный характер.

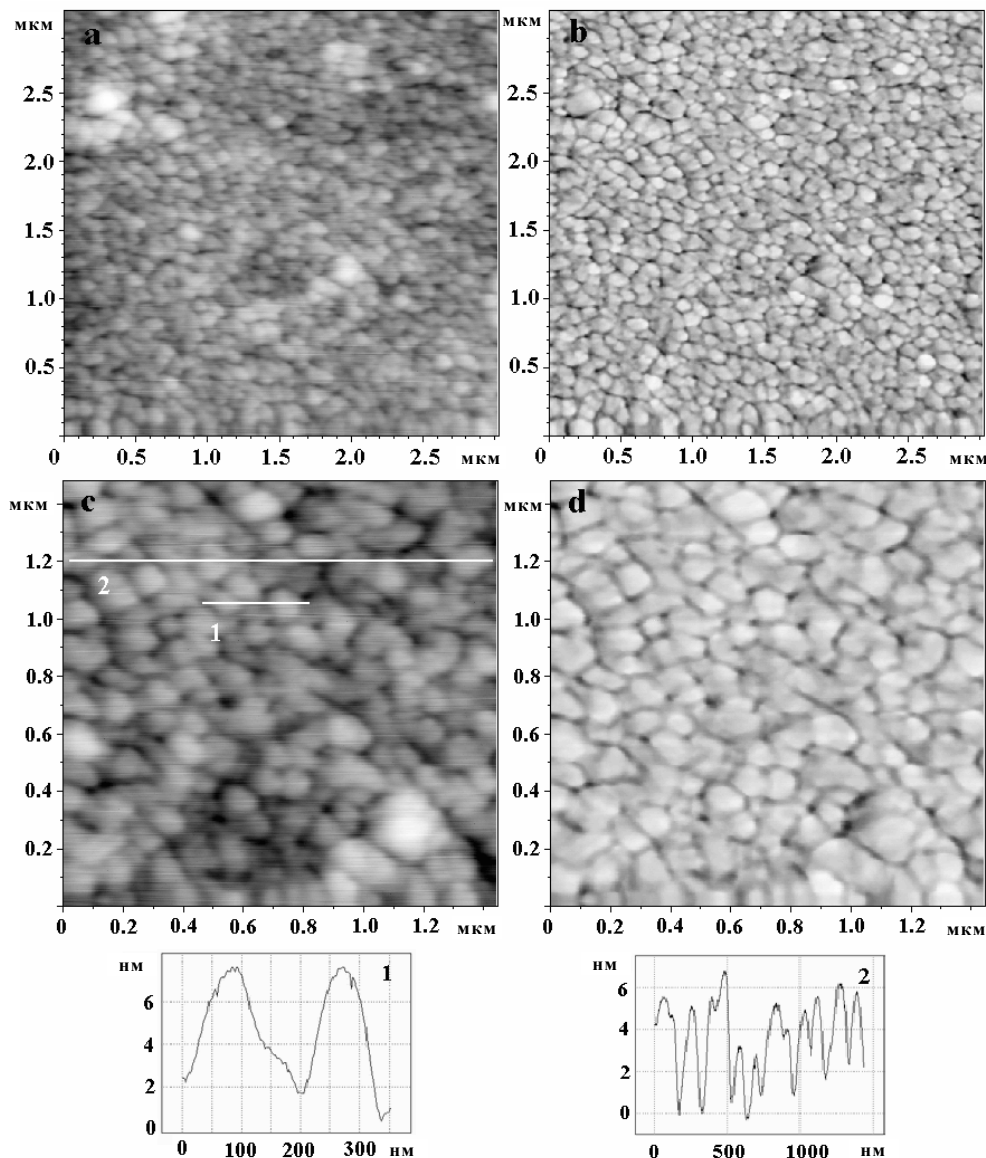


Рис. 7. АСМ-изображение поверхности полиимидной пленки в режимах топографии (а, с) и фазового контраста (b, d)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных методами КЛСМ и АСМ результатов стало возможным выделить три уровня структурной организации поверхности пленок ЛБ соли ПАК. Наличие светлых и темных областей, а также светлых участков с четким контуром на КЛСМ-изображениях характеризует неоднородность пленок ЛБ соли ПАК на микроуровне. При переходе к субмикронному уровню наиболее информативным является метод АСМ, который позволяет охарактеризовать рельеф пленки и интер-

претировать неоднородности субмикронного масштаба, наблюдаемые методом КЛСМ. Дальнейшее уменьшение масштаба изображения дает возможность обнаружить доменную структуру поверхности пленок преполимера — соли ПАК и его полиимида и оценить форму и размеры доменов. Проведенные исследования подтверждают необходимость получения информации о структуре поверхности пленки как в микро-, так и в наномасштабе. Такие измерения являются важным звеном при изучении процессов структурообразования в пленках ЛБ соли ПАК и соответствующего полиимида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suzuki M., Kakimoto M., Konishi T., Imai Y., Iwamoto M., Hino T. Preparation of monolayer films of aromatic polyamic acid alkylamine salts at air-water interface // Chem. Lett. 1986. P. 395–398.
2. Арсланов А.А. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра—Блоджетт. Влияние химической структуры полимера и внешних условий на формирование и свойства организованных планарных ансамблей // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 3–41.
3. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. Лучинина В.В., Таирова Ю.М. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 552 с. (С. 166–204; 493–516).
4. Sotobayashi H., Schiing T., Tesche B. Scanning tunneling microscopy of polyimide monolayers prepared by Langmuir-Blodgett technique // Langmuir. 1990. V. 6, N 7. P. 1246–1250.
5. Fang J.Y., Lu Z.H., Ming G.W., Ai Z.M., Wei Y. Anchoring structure of liquid-crystal monolayers on polyimide Langmuir-Blodgett films observed by scanning tunneling microscopy // Physical Review A. 1992. V. 46. P. 4963–4965.
6. Yokoyama S., Kakimoto M., Imai Y. Surface observation of Langmuir-Blodgett films of polyamic acid alkylamine salts and polyimide by atomic force microscopy and friction force microscopy // Synthetic Metals. 1996. V. 81. P. 265–270.
7. Yokoyama S., Kakimoto M., Imai Y., Yamada T., Kajikawa K., Takezoe H., Fukuda A. Surface structure and orientation of polyamic acid alkylamine salt Langmuir-Blodgett films having an azobenzene pendant unit // Thin Solid Films. 1996. V. 273. P. 254–257.
8. Hamaya J., Wakayama N., Jikey M., Kakimoto M. Formation mechanism of multilayer polyamic acid alkylamine salt Langmuir-Blodgett films // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. 2000. V. 39, N 5A. P. 2784–2790.
9. Голоудина С.И., Склизкова В.П., Пасюта В.М., Клечковская В.В., Лучинин В.В., Панов М.Ф., Гофман И.В., Волков А.Я., Кудрявцев В.В., Розанов В.В., Голубок А.О. Пленки Ленгмюра—Блоджетт жесткоцепного полиимида: получение и структура // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 10. С. 93–99.
10. Голоудина С.И., Лучинин В.В., Розанов В.В., Пасюта В.М., Склизкова В.П., Кудрявцев В.В. Исследование поверхностной структуры пленок Ленгмюра—Блоджетт гребнеобразного жесткоцепного преполимера полиимида методом атомно-силовой микроскопии // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, № 23. С. 54–59.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Розанов В.В., Евстратов А.А.)

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (Голоудина С.И., Пасюта В.М.)

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург (Склизкова В.П., Кудрявцев В.В.)

Материал поступил в редакцию 19.09.2008.

COMPARATIVE ANALYSIS OF LANGMUIR—BLODGETT FILM SURFACE STRUCTURE OF POLYIMIDE PREPOLYMER AND POLYIMIDE BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY AND CONFOCAL LASER SCANNING MICROSCOPY

V. V. Rozanov¹, S. I. Goloudina², A. A. Evstratov¹, V. M. Pasyuta²,
V. P. Sklizkova³, V.V. Kudryavtsev³

¹*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

²*Saint-Petersburg State Electrotechnical University*

³*Institute of Macromolecular Compounds RAS, Saint-Petersburg*

Langmuir—Blodgett films of polyimide prepolymer (rigid-chain polyamic acid alkylamine salt) and respective polyimide have been studied by the confocal laser scanning microscopy and atomic force microscopy. The film surface was analyzed at different scales of the surface area, from larger scanning areas to smaller. This allowed monitoring of variations in the surface structure morphology at different measurement scales and to characterize the film surface structural organization passing from micro- to nanolevel.

Keywords: polyamic acid alkylamine salt (PAAS), polyimide films (polyimide), domain structure, Langmuir—Blodgett (LB) films, confocal laser scanning microscopy (CLSM), atomic force microscopy (AFM).