

05;12

Формирование полиимидных мембран на металлической сетке-матрице методом Ленгмюра–Блоджетт

© В.В. Лучинин, С.И. Голоудина, В.М. Пасюта, М.Ф. Панов,
И.В. Гофман, В.П. Склизкова, В.В. Кудрявцев

С.-Петербургский государственный электротехнический университет

E-mail: lb_lab@cmid.ru

Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 9 декабря 2004 г.

Впервые показана возможность формирования с использованием метода Ленгмюра–Блоджетт матрицы ультратонких полиимидных мембран на металлической сетке, в которой отношение толщины мембраны к линейному геометрическому размеру ячейки достигает 1:1000.

Перспективы применения пленок Ленгмюра–Блоджетт полиимидов в первую очередь связаны с возможностью получения ультратонких слоев (толщиной от 0.5 до 100–300 nm), обладающих высокой термостабильностью и механической прочностью [1]. Обычно пленки Ленгмюра–Блоджетт наносят на поверхность твердых неорганических подложек, реже на поверхность полимерных материалов [2]. В то же время представляет как научный, так и практический интерес получение ультратонких и прочных полиимидных мембран, закрывающих ячейки сеток или отверстия микронного размера в подложке. Подобные мембраны позволили бы создавать новые и совершенствовать имеющиеся приборы микросистемной техники: микроклапаны, микронасосы, микромеханические виброакустические преобразователи, оптические и химические микросенсоры.

Пленки Ленгмюра–Блоджетт полиимидов получают следующим образом: сначала методом Ленгмюра–Блоджетт на твердую подложку наносят пленку амфифильного преполимера, которая затем подвергается термической или химической реакции циклизации (имидизации), что приводит к образованию полиимида [3].

Целью настоящей работы было формирование матриц наноразмерных мембран из жесткоцепного полиимида на „полых“ подложках,

представляющих собой сетки с ячейками микронного размера. Особенностью использованного жесткоцепного полиимида, получаемого на базе диангида 3, 3', 4, 4' — дифенилтетракарбоновой кислоты и ортотолидина (ДФ-оТД), является высокая термостойкость (температура потери 5% массы равна 560°C) и низкий коэффициент температурного расширения ($0.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). В качестве преполимера использовалась алкиламмонийная соль полиамидокислоты ДФ-оТД с двумя молекулами третичного амина (*o*, *o'*, *o''* — тригексадеканоилтриэтанолламин) на мономерное звено полимерной цепи. Исследование свойств монослоев преполимера и получение пленок Ленгмюра–Блоджетт проводилось на установке, изготовленной в С.-Петербургском государственном электротехническом университете [4].

Проведенные ранее исследования показали, что данный преполимер образует на поверхности воды стабильные монослои с плотной укладкой полимерных цепей. Исследование процесса переноса монослоев соли полиамидокислоты на подложки монокристаллического кремния (100) показало, что в диапазоне поверхностных давлений в монослое 25–35 мН/м коэффициент переноса составляет 1.0–1.1, при этом наблюдается Y-тип переноса [5].

Для формирования матрицы ультратонких полиимидных мембран использовали никелевые сеточки для электронной микроскопии с размером ячеек $40 \times 40 \mu\text{m}$ и толщиной $7 \mu\text{m}$. На сеточки наносили 50, 100 и 200 монослоев преполимера при давлении в монослое 30 мН/м. Скорость движения сеточки в процессе переноса составляла 0.2 см/мин. Наблюдался Y-тип переноса, при этом коэффициент переноса составлял 0.9–1.0. Для измерения толщины образующейся пленки монослои преполимера при тех же условиях переносили на подложки монокристаллического кремния (100). При осаждении пленки на поверхность кремния коэффициент переноса составлял 1.0–1.1. Толщина пленок, полученных на поверхности кремния, определялась методом эллипсометрии. Измерения эллипсометрических углов проводили на эллипсометре ЛЭФ-101 (длина волны 632.8 нм) на воздухе. Толщина пленок рассчитывалась в рамках однослойной модели методом Холмса.

Наблюдение в оптическом микроскопе образцов пленок Ленгмюра–Блоджетт преполимера, нанесенных на сетку, показало, что 95% ячеек сетки на площади 1 cm^2 закрыты пленкой (рис. 1). Пленки преполимера на сетке и кремнии одновременно нагревались до температур 200, 250, 300, 325, 350, 375 и 400°C. На рис. 2 показано изменение

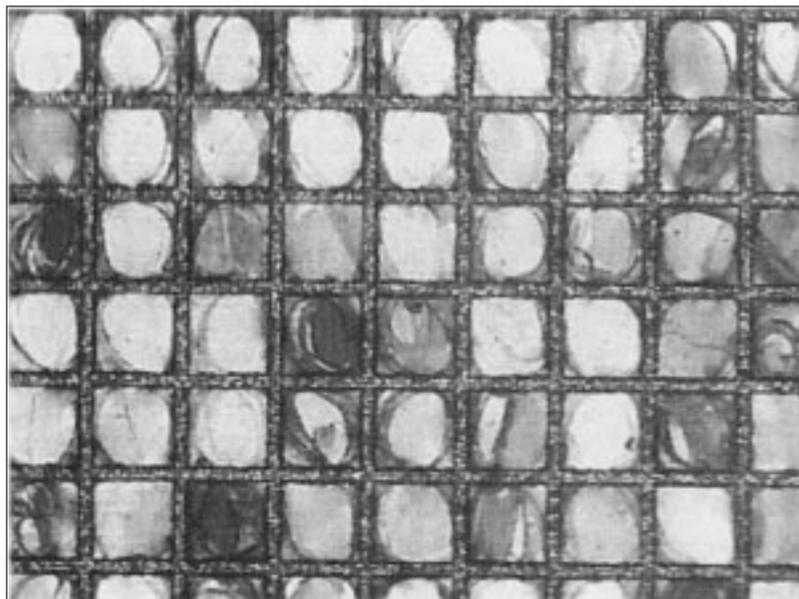


Рис. 1. Пленка Ленгмюра–Блоджетт соли полиаминокислоты (200 слоев) на никелевой сеточке.

расчетной толщины одного слоя в пленке после нагревания ее до разных температур. Из рисунка видно, что в результате нагревания пленки Ленгмюра–Блоджетт преполимера до 250°C толщина одного слоя уменьшается от 2.9 до 0.7 nm, что свидетельствует о полном удалении из нее третичного амина. При нагревании от 250 до 400°C толщина одного слоя изменяется незначительно и уменьшается до 0.44 nm. Это значение соответствует диаметру полимерной цепи полиимида ДФ-оТД, что свидетельствует о формировании плотной укладки полимерных цепей в пленке.

При наблюдении в оптическом микроскопе образцов пленок Ленгмюра–Блоджетт на сетке оказалось, что после нагревания их до температур 200, 250 и 300°C пленка сохраняется на 90–95% ячеек сетки на площади 1 cm^2 (рис. 3). Таким образом, существенная усадка пленки после удаления из нее третичного амина с алифатическими мультицепями практически не повлияла на ее целостность. В то

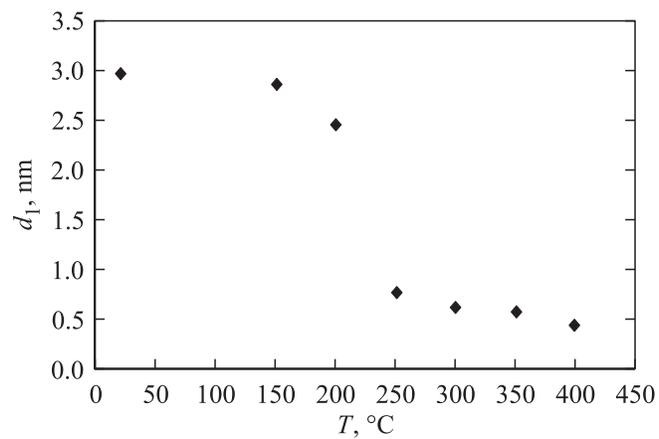


Рис. 2. Зависимость расчетной толщины одного слоя d_1 пленки Ленгмюра–Блоджетт на кремниевой подложке от температуры имидизации.

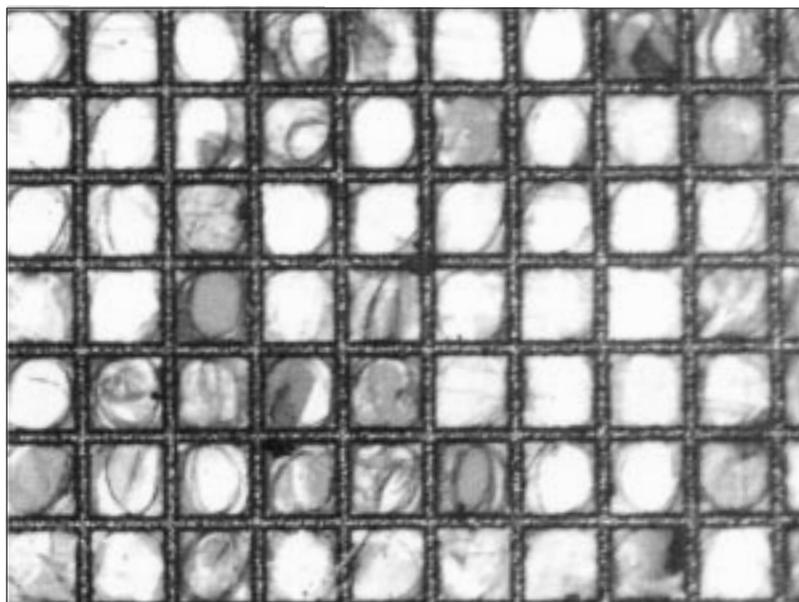


Рис. 3. Полиимидные мембраны (200 слоев) на никелевой сеточке.

же время при нагревании образцов свыше 300°C пленка на сетке разрушалась. По-видимому, это связано с возникающими в пленке напряжениями в процессе формирования плотной укладки полимерных цепей.

Исходя из количества слоев — 50, 100, 200, нанесенных на кремниевую подложку, полиимидная пленка, образовавшаяся на сетке при температуре 300°C, должна иметь толщину 35, 70, 140 nm соответственно. Тем не менее, как видно из рис. 3, не во всех ячейках пленка имеет одинаковую толщину.

Поскольку адсорбция воды на поверхности мембраны способна существенно изменить ее характеристики, то для полиимидных пленок на кремнии были проведены измерения контактного угла смачивания. Полученные значения, равные 80–90°C, свидетельствуют о хорошей гидрофобности поверхности полиимидаДФ-отД.

Таким образом, экспериментально показана возможность формирования нанослоевых полимерных композиций термически и химически стойкого органического вещества — жесткоцепного полиимида на „полых“ сетчатых матрицах — металлических подложках. При этом соотношение между толщиной пленки и линейным размером ячейки достигает 1:1000.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (код проекта № 02–03–32683) и НШ 1824.2003.3.

Список литературы

- [1] Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус А.А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 72.
- [2] Polotskaya G.A., Sklizkova V.P., Goloudina S.I., Pasyuta V.M. et al. // 4th International Symposium „Molecular Order and Mobility in Polymer Systems“. St. Petersburg, June 3–7, 2002. P. 125.
- [3] Suzuki M., Kakimoto M., Konishi T. et al. // Chemistry Letters. 1986. P. 395–398.
- [4] Пасюта В.М., Голоудина С.И. // Петербургский журнал электроники. 2001. № 4. С. 71–78.
- [5] Голоудина С.И., Склизкова В.П., Пасюта В.М. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 10. С. 93–99.