

## ЛИТЕРАТУРА

1. Примаков С.Ф. Производство бумаги. – М.: Лесная пром-сть, 1987.
2. А.с.14940 Россия, МПК<sup>7</sup> D21H21/14. Ценная бумага/ ООО “МК-ЦБ”. И.Д. Панфилов, А.С. Алтынов. – №2000125795/20; Заявл. 14.04.2000; Оpubл. 10.09.2000.
3. Заявка 19913296 Германия, МПК<sup>7</sup> D21H27/32. Бумага с защитой / Klaus Karl Heinz. – №19913296.8; Заявл. 24.03.99; Оpubл. 19.10.2000.
4. Заявка 19826800 Германия, МПК<sup>6</sup> D21H21/40, D21H21/48. Получение специальной бумаги для документов с электропроводными метками, поддающимися контролю / Puttkammer Frank, Zscherpe Gunther. – №19826800.9; Заявл. 16.09.98; Оpubл. 23.12.99.
5. Заявка 4338955 ФРГ, МКИ<sup>6</sup> D21H21/40, D21H27/00. Бумага с защитой от подделок / Mask Peter. – №4338955.4; Заявл.15.11.93; Оpubл. 18.5.95.
6. Заявка 4344298 ФРГ, МКИ<sup>6</sup> D21H27/00, D21H21/24. Бумага с защитой, имеющая нитко- и лентообразные элементы, обеспечивающие защиту / Weingartner Armin. – №4344298.6; Заявл. 23.12.93; Оpubл. 29.6.95.
7. Пат.500384 Швеция, МКИ<sup>6</sup> D21H21/40, B44F1/12. Способ получения бумаги и знаков, отпечатанных на ней / Tore Sundberg. – №9203370-3 ;Заявл. 11.11.92; Оpubл. 13.6.94.
8. Заявка 97116841 Россия, МПК<sup>6</sup> D21H21/40. Защищенная от подделки бумага / П. Холэнд, Д.П. Фолкес. – №97116841/12; Заявл.13.10.1997; Оpubл. 20.07.99; Бюл. №20.
9. Пат. 6019872 США, МКИ<sup>7</sup> D21F11/00. Производство бумаги с защитой от подделки / Westvaco Corp., Kurril Frederick L. – №09/233438; Заявл. 20.06.99; Оpubл. 01.02.2000.
10. Пат. 294988 ГДР, МКИ<sup>5</sup> D21H27/00, D21H17/22. Способ изготовления бумаги с защитными свойствами от подделок / Huttenrauch U., Viola H., Vilhert B.– №3414946; Заявл. 11.6.90; Оpubл. 17.10.91.

УДК. 541.67:535.215+539.216.2

С.В. Рыков, профессор; Г.П. Карпачева, науч. сотрудник;

Е.Д. Скаковский, зав. лабораторией СиЭМ; А.В. Орлов, науч. сотрудник;

Л.Ю. Тычинская, ст. науч. сотрудник; Н.Р. Прокопчук, профессор;

С.А. Ламоткин, ассистент

### ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПОЛИАНИЛИНОВЫХ ПЛЕНОК

Properties of films of different forms of polyaniline contacting with water solutions of low-molecular compounds during the irradiation by UV- and visible light have been studied. Exhibition of coherent radiofrequency radiation depending on the conditions of irradiation has been investigated. Proposal about the structure of polymer chains of different forms of polyaniline and its films has been made.

Фотофизические процессы, происходящие в тонких пленках полупроводников и особенно на границе раздела пленка – жидкость, пленка – газовая среда, мало изучены, но представляют определенный научный и практический интерес [1]. Ранее нами сообщалось о преобразовании УФ- и видимого света в когерентное радиочастотное излучение (КРЧИ) при помощи тонкой полимерной пленки, помещенной в постоянное магнитное поле [2]. При этом в спектрах ЯМР наблюдались эмиссионные линии протонов

воды и низкомолекулярных веществ (фенола, анилина, кислот), находящихся в растворе. Было высказано предположение, что КРЧИ должно проявляться при облучении полимерных пленок, обладающих фотоэлектропроводностью [3]. Полианилиновые (ПА) пленки в зависимости от способа получения [4], формы ПА [5], pH раствора [6], допирования [7] обладают различной электрической проводимостью. В зависимости от упорядоченности длинных цепей ПА возможен переход полупроводник – металл [8].

Целью настоящей работы было исследование фотофизических характеристик тонких полимерных пленок из различных типов ПА.

Исследовались пленки трех типов ПА: "зеленого" кислого – ПА I, полученного по методике, описанной в [9]; "голубого" – ПА II, полученного нейтрализацией "зеленого" ПА I; "матового" нейтрального – ПА III, полученного из водно-спиртового раствора анилина, облученного УФ-светом в поле центробежных сил при одновременном воздействии УЗ-волн.

Полимерные пленки наносились на внутреннюю поверхность пирексовой или кварцевой ампулы ЯМР методом напыления или из раствора путем испарения растворителя. Кроме того, полимерные пленки образовывались непосредственно при протекании фотохимических реакций в реакционном растворе, помещенном внутрь ампулы. Для удаления исходного анилина и продуктов фотохимических реакций пленки отмывались спиртом и водой и высушивались.

В отдельных случаях полимерную пленку наносили на внешнюю поверхность стеклянного вкладыша, помещаемого в ампулу ЯМР. Толщина исследуемых пленок ПА –  $5 \div 50$  мкм.

Для проведения исследований ампулу ЯМР с пленкой заполняли чистой  $D_2O$  (степень дейтерирования составляла 99.9%) или растворами низкомолекулярных соединений в  $D_2O$ , продували аргоном (10  $\div$  15 мин), помещали в модифицированный датчик спектрометра ЯМР и облучали светом ртутной лампы ДРШ-1000, прошедшим водяной светофильтр. Термостабилизация образцов осуществлялась воздухом или газообразным азотом.

Спектры ЯМР в процессе облучения записывались на спектрометрах BS-487C и BS-567A с модифицированными датчиками, где свет на боковую стенку ампулы фокусировался с помощью кварцевых линз и кварцевого световода. Спектры ЯМР ПА и продуктов фотохимических реакций регистрировались на спектрометре MSL-300.

Полимерная пленка ПА I под действием света быстро отслаивалась в виде чешуек от поверхности ампулы. Микрозоль, полученный обработкой чешуек, помещенных в  $D_2O$ , УЗ большой интенсивности также неустойчив к УФ-облучению. Эффект КРЧИ при облучении пленок из ПА I был незначительным по величине и быстро пропал после начала облучения, и поэтому мы его детально не анализировали.

Полимерная пленка ПА II, в отличие от предыдущей, была достаточно устойчивой к облучению светом и позволила зафиксировать устойчивый эффект КРЧИ. Эффективный эффект КРЧИ  $K$  определялся по формуле  $K = (I - I_0)/I_0$ , где  $I$  – интенсивность сигнала ЯМР недеитерированной части  $D_2O$  или другого низкомолекулярного соединения во время облучения, а  $I_0$  – до облучения соответственно. Определенный таким способом  $K$  при суммарном световом потоке  $\sim 5 \cdot 10^{17}$  квант/с составлял  $\sim (5 \div 7)$ . Величина его зависела от условий эксперимента: температуры раствора, степени дейтерирования  $D_2O$ , скорости вращения ампулы, длительности облучения, доли ИК-компоненты в об-

лучающем свете и т.д. Повышение температуры воды ( $283 \div 369$  К) приводило к уменьшению абсолютной величины  $K = (3 \div 4)$ .

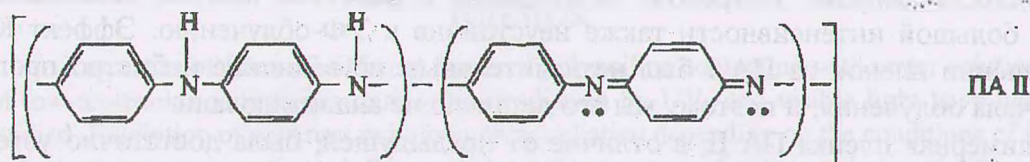
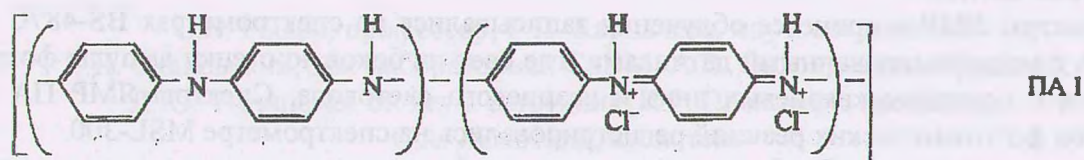
При облучении пленки, нанесенной на внешнюю поверхность вкладыша (свет проходит через раствор), эффект КРЧИ значительно усиливается ( $K \sim -100$ ).

Следует отметить, что пленка ПА II подвержена "выцветанию" при облучении светом более 10 мин, что проявляется дополнительно в уменьшении эффекта КРЧИ. Причем скорость "выцветания" возрастает при повышении доли ИК-излучения или температуры раствора. Однако после выдерживания "выцветшей" пленки при комнатной температуре в темноте более 10 ч фотофизические свойства пленки практически восстанавливаются.

Полимерная пленка ПА III оказалась наиболее устойчивой к различным внешним воздействиям, и при ее облучении наблюдался наибольший эффект КРЧИ ( $K \sim -15$ ).

После облучения светом затухание КРЧИ происходит по экспоненциальному закону с характеристическим временем  $20 \div 30$  с в зависимости от условий эксперимента. Это намного больше времени ядерной спин-решеточной релаксации  $T_{1\rho}$  для протонов HDO ( $T_{1\rho} \sim 5$ с), находящейся в  $D_2O$ .

Ранее в работе [10] нами было высказано предположение, что эффект КРЧИ возникает в результате дезактивации (интеркомбинационными T-S переходами) возбужденных электронных состояний фрагментов полимерных пленок, а также коллоидных или взвешенных частиц в растворе, находящихся на внешней поверхности и контактирующих с молекулами растворенных веществ на границе раздела полимер-раствор. Логично предположить, что молекулы из раствора образуют слабые донорно-акцепторные комплексы с вышеуказанными фрагментами. В литературе имеются сведения о структуре некоторых полианилинов и их фотоэлектропроводимости [5, 6, 9, 11, 12]. Наши исследования показали, что изученные нами полимеры ПА I и ПА II также обладают фотоэлектропроводимостью [3] и по данным спектроскопии ЯМР имеют структуру, близкую к описанной в литературе:



Дезактивация электронного возбужденного состояния фрагмента полимерной пленки может протекать по различным каналам:

- безызлучательно по колебательным уровням;
- с испусканием кванта света;
- с образованием радикальной пары;
- с образованием ионной пары.

При наличии ионных структур в облучаемой полимерной пленке последний канал является предпочтительным. При этом энергия электронного возбуждения фактически переходит в энергию расходящихся зарядов.

Можно предположить, что фотовозбуждение пленок ПА I приводит к образованию ионных пар. При этом полимер "разбухает" и отслаивается от стеклянной подложки ампулы. Проникновение молекул воды в образовавшиеся пустоты усиливает этот эффект. Поэтому пленки ПА I неустойчивы к воздействию света и эффекты КРЧИ, возникающие с их участием, имеют малые по величине К.

Эффекты КРЧИ с участием пленок ПА II и ПА III близки по механизму своего возникновения и, по-видимому, сводятся к следующему.

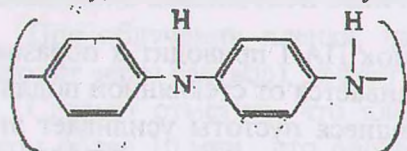
УФ- и видимое излучение возбуждает фотоактивные центры на внешней поверхности пленки. Фотовозбуждение передается на внутреннюю поверхность пленки с относительно малым затуханием (доказательством служит большой квантовый выход КРЧИ). Молекулы из раствора, сольватированные активными центрами полимерной пленки, эффективно участвуют в интеркомбинационной конверсии триплетных состояний. В этом процессе принимают участие ядерные спины воды и других молекул раствора, в результате чего часть энергии электронно-возбужденных состояний фрагментов пленки передается в земановский ядерно-спиновый резервуар низкомолекулярных соединений, повышая его спиновую температуру. Таким образом, высшие земановские уровни этих соединений оказываются избыточно заселенными и появляется возможность индуцированного радиочастотного излучения.

Поскольку скорость дезактивации возбужденных центров на внутренней поверхности пленки выше, чем скорость их миграции от наружной поверхности, после включения света КРЧИ затухает медленнее, чем время ядерной спин-решеточной релаксации протонов воды или протонов низкомолекулярных компонентов раствора. Итак, возбужденные центры фрагментов полимерной пленки, перемещаясь от наружной поверхности к внутренней, увеличивают длительность КРЧИ. Из наших экспериментов среднее время миграции возбуждения составляет  $-15 \div 20$  с.

Однако, есть основания предполагать, что структура пленок ПА II и ПА III, нанесенных на стеклянную подложку, отличается, и детали механизма переноса возбуждения также будут различны. Согласно условиям синтеза и отдельным физико-механическим характеристикам пленки ПА II, можно предположить, что она имеет слоистую структуру с размещением полимерных нитей вдоль дуг окружности параллельно поверхности подложки. Между отдельными звеньями различных полимерных цепочек существует слабое донорно-акцепторное взаимодействие. Возбуждение перемещается вдоль цепочки, перескакивая с заметной вероятностью в местах донорно-акцепторного взаимодействия на параллельные цепочки, и создает радиальную компоненту миграции возбуждения. Повышение температуры разрушает межцепочечные донорно-акцепторные комплексы и ухудшает условия передачи возбуждения в радиальном направлении, что приводит к ослаблению КРЧИ. Поскольку часть энергии облучения переходит в тепловую энергию и нагревает пленку, то длительное облучение также приводит к ослаблению КРЧИ. Выдерживание пленки при комнатной температуре в темноте приводит к ее переходу в стабильное состояние, и способность к эффективно-му КРЧИ восстанавливается.

Условия получения пленки ПА III дают основания предположить, что ее полимерные цепочки вытянуты преимущественно в радиальном направлении, перпендикулярном поверхности ампулы. Отсутствие окрашивания ПА III наводит на мысль, что в

его полимерной цепочке отсутствуют сопряженные звенья и ионные структуры. По-видимому, ПА III имеет следующую структуру:



ПА III

В этом случае возбуждение передается вдоль цепочки полимера, а механизм создания КРЧИ аналогичен предыдущему случаю. На создание КРЧИ в присутствии ПА III температура оказывает наименьшее влияние, которое связано с изменением прочности адсорбции. Однако в условиях наших экспериментов время "оседлой" жизни низкомолекулярных соединений на поверхности ПА III достаточно для создания КРЧИ. Необходимо отметить, что "рыхлая" структура ПА III приводит к тому, что различные примеси, находящиеся в растворе, эффективно влияют на величину КРЧИ при облучении полимерной пленки.

В заключение необходимо отметить, что существует и альтернативный механизм создания КРЧИ, который в литературе получил название оптическая ориентация [1]. Он заключается в том, что при облучении парамагнитного газа или полупроводника циркулярно поляризованным светом возникает ряд явлений, в том числе и поляризация ядер. Оптическая ориентация обусловлена передачей углового момента циркулярно поляризованных фотонов носителям зарядов и ядрам. Спиновая ориентация носителей зарядов возникает в результате спин-орбитального взаимодействия. Ядерные спины ориентируются за счет сверхтонкого взаимодействия с фотовозбужденными ориентированными электронами.

Изучение вопроса о возможности поляризации света при его прохождении через тонкие полимерные фотоэлектропроводящие пленки, нанесенные на тонкие стеклянные стенки ампул ЯМР, вращающихся в сильном постоянном и переменных магнитных полях, позволит судить о возможности реализации этого механизма в наших условиях.

Итак, в результате проведенных экспериментов нам удалось изучить особенности поведения трех видов пленок полианилина, находящихся в воде или водном растворе низкомолекулярных соединений, при облучении светом большой интенсивности, измерить величину эффектов КРЧИ и высказать предположение о строении полимерных цепочек и самих пленок различных форм полианилина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Оптическая ориентация / Под ред. Б.П.Захарчени и Ф.Майера –Л.: Наука, 1989.
2. Рыков С.В., Скаковский Е.Д., Филатова М.П. Исследование методом ЯМР эффекта преобразования света в когерентное радиочастотное излучение с помощью полимерной пленки //Новости ЯМР в письмах. –1994. –№4. –С.20–23.
3. Karpacheva G.P., Orlov A.V., Rykov S.V., Skakovsky E.D. Electron excitation energy dissipation in conductive polyaniline films //SPE /ANTEC, Conference Proceedings. –1998. –P.1340–1343.
4. Travers J.P., Guyadec P.le. Adams P.N., Laughlin P.J., Monkman A.P. Spin dynamics study in polyaniline: macroscopic and microscopic transport property relationship //Synth.Metals. –1994. –Vol.65. –№2-3. –P.159–166.

5. Su W.P., Epstein A.J., Kim J. Optical and magnetic signatures of localized excitations in polyaniline // *Synth. Metals*. –1993. –Vol.57. –№2-3. –P.4326–4331.
6. Yaohua D., Shaolin M. Photoelectrochemical behaviour of polyaniline affected by potentials and pH of solutions // *Electrochim. acta*. –1991. –Vol.36. –№13. –P.2015–2018.
7. Oka O., Kiyohara O., Morita S., Yoshino K. Electrical and mechanical properties of crosslinked polyanilines // *Synth. Metals*. –1993. –Vol.55. –№2-3. –P.999–1004.
8. Laks B., Dos Santos D.A., Galvao D.S. Clustering effects in polyaniline chains // *Synth. Metals*. –1993. –Vol.57. –№2-3. –P.4507–4512.
9. Sherman B.Ch., Euler W.B., Force R.R. Polyaniline—a conducting polymer: electrochemical synthesis and electrochromic properties // *J. Chem. Educ.* –1994. –Vol.71. –№4. –P.A94–A96.
10. Tychinskaya L.Yu., Skakovskii E.D., Pykov S.V., Prokopchuk N.R. Nuclear dynamic polarization during photoirradiation of polymer films // 10th European symposium on polymer spectroscopy. –St.Peterburg. –1992. –P.B16.
11. Wan M. Absorption spectra of thin film of polyaniline // *J. Polym. Sci. A*. –1992. –Vol.30. –№4. –P.543–549.
12. Seok R.Ch., Jeon E.Y., Kirn J.H., Rhee J.H., Lee H. Photoexcitation of polyaniline and the derivatives // *Synth. Metals*. –1993. –Vol.55. –№1. –P.200–205.

УДК 776.17+655.226.2

И.И. Глоба, доцент; Э.Т. Крутько, доцент; Н.Р. Прокопчук, профессор

### **ФОТОРЕЗИСТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ**

The Analysis of the literature date on the thermostable polyimide photoresists has been done. The prospective ways of the future researches have been shown.

При производстве современных больших (БИС) и сверхбольших (СБИС) интегральных схем с многослойным монтажом элементов микрорельеф в слое резиста, полученный с помощью фотолитографии, может выполнять и функции межслойной изоляции. Однако в этом случае фоторезист должен быть и хорошим диэлектриком и термостойким материалом, который выдерживает температуру до 400–500°C, зачастую необходимую при проведении различных технологических операций. Проблема фоторезистов с хорошими диэлектрическими характеристиками не актуальна – в настоящее время уже существует достаточно большое число фоторезистов, имеющих хорошие электроизоляционные свойства. Но по второй критической характеристике – термостойкости – реально перспективными материалами фактически могут быть только светочувствительные ароматические полиимиды, имеющие высокую термостойкость, характеризующуюся 5%-ной потерей массы при 400°C, хорошие механические и электрофизические характеристики, приведенные в табл. 1.

Кроме того, полимеры этого класса отличаются высокой химической стойкостью, особенно к действию кислот, высокой радиационной стабильностью, а также тем, что все указанные свойства сохраняются в уникально широком температурном интервале, простирающемся от криогенных температур до 400°C. Все это открывает большие перспективы использования элементов электронных устройств, изготовленных с их использованием.