

WOJCIECH FABIANOWSKI<sup>\*)</sup>, KATARZYNA ZIENTEK<sup>\*)</sup>,  
RYSZARD JACHOWICZ<sup>\*\*)</sup>, ZBIGNIEW AŻGIN<sup>\*\*)</sup>

## Modelowe cienkie warstwy o kontrolowanym składzie i grubości

### MODEL THIN FILMS OF CONTROLLED THICKNESS AND COMPOSITION

**Summary** — Two methods to prepare tailor-made thin films are described. One method uses the "coupling monolayer concept", *viz.*, a thin film made of a passivating organic compound coupling the metal surface with an (epoxy) polymer encapsulating layer. The passivating monolayer was found to be about 10 nm thick, *i.e.*, comprising about 20 monolayers of stearic acid, deposited on the electronic tester surface (Al) by a Langmuir-Blodgett (LBT) transfer process. The composition of the layer was determined by a three-step elimination of organic compounds used to passivate the Al surface, including depositing on the surface of electronic testers and highly accelerated aging tests. Anthranilic acid and dodecylamine were selected as most promising passivating agents, either deposited as an individual passivating layer or mixed with an encapsulating epoxy resin or polyacrylurethane (Fig. 3). Another method is to construct multilayers from polyelectrolyte polymers by the self-assembling technique. Donor-Acceptor (DA) "smart" molecules were added to the polyelectrolytes to prepare thin films endowed with potential computer memory properties. Three types of polyelectrolyte multilayers were prepared involving "smart" molecules based on sulfonated polystyrene (PSSA) as a polyanion and poly(4-vinylpyridine) hydrochloride (P4VP) as a polycation and tetracyanoquinodimethane (acceptor A) and Cu 14 (acceptor D) (Figs. 4 and 6). Contact angle measurements (Figs. 7, 8) allowed to find the maximum degree of incorporation of "smart" molecules to occur in type III multilayers (PSSA/DA + P4VP/DA).

**Key words:** monolayers, multilayers, passivating layer, polyelectrolyte layers, "smart" molecule layers.

Istotną rolę w szeregu zastosowań praktycznych układu kompozytowego odgrywa właściwy skład i budowa cienkiej warstwy rozgraniczającej dwie fazy takiego układu. Modelowanie i wykonanie "na zamówienie" obszaru międzyfazowego o kontrolowanej grubości jest możliwe w wyniku:

— nakładania warstwa po warstwie na powierzchnię jednej z faz kolejnych monowarstw, które mogą być wzbogacone dodatkiem specyficznych substancji małowcząsteczkowych, tzw. *smart molecules*;

— dodania do masy jednej z faz substancji małowcząsteczkowych, charakteryzujących się zdolnością do przemieszczania się i gromadzenia na powierzchni faz.

Przedstawimy sposoby otrzymywania cienkich warstw o kontrolowanej grubości metodami: *Langmuir-Blodgett Transfer* (LBT), powtarzalnej samorzutnej

adsorpcji polielektrolitów lub chemicznej modyfikacji związków typu  $\alpha$ ,  $\omega$ .

W przemyśle elektronicznym, który jest główną siłą napędową w dziedzinie konstruowania cienkich warstw wykonywanych "na zamówienie" największe zainteresowanie wzbudzają cienkie warstwy o grubości od 0,1 do 1  $\mu\text{m}$  [1].

Według Gordona Moore'a z firmy Intel Corporation w produkcji układów scalonych (*Integrated Circuit* — IC) co 18 miesięcy następuje dwukrotne zmniejszenie szerokości odstępów między liniami przewodnika. W latach 60. na powierzchni 1  $\text{cm}^2$  znajdowało się 10 tranzystorów, zaś w latach 70. i 80. odpowiednio 2000 i 100 000. Zmniejszenie odległości między ścieżkami do wartości mniejszej niż 0,5  $\mu\text{m}$  pozwala na zmieszczenie na powierzchni 1  $\text{cm}^2$  ponad 4 milionów tranzystorów. Spowodowało to w ostatnich latach gwałtowny rozwój technik komputerowych i informatyki. Postawiło również nowe wymagania [2], które będą omówione w poniższym artykule przeglądowym.

<sup>\*)</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny.

<sup>\*\*)</sup> Politechnika Warszawska, Instytut Systemów Elektronicznych.

Wymagania, jakie stawia się cienkim warstwom dotyczą przede wszystkim jednorodności, powtarzalności i braku defektów. Cienkie warstwy — zarówno metaliczne, jak i nieorganiczne — otrzymuje się przede wszystkim metodami fizycznego lub chemicznego osadzania z fazy gazowej (odpowiednio ang. *Physical Vapor Deposition* lub *Chemical Vapor Deposition*). Obie metody, bardzo rozwijane i dopracowywane w ostatnich 10 latach, w przypadku osadzania cienkich warstw grubości  $<0,5 \mu\text{m}$ , zwłaszcza zaś  $<0,1 \mu\text{m}$  dochodzą do kresu swoich technologicznych możliwości. Nie można otrzymać tak cienkiej warstwy, o zadowalającej odporności i bez defektów, zbudowanej z  $\text{SiO}_2$  lub  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (osadzonych w procesie CVD, ewentualnie wspomaganym plazmowo, tj. *Plasma Enhanced CVD* — PECVD). Podobnie, cienkie warstwy metaliczne grubości rzędu 100 nm otrzymywane metodą osadzania próżniowego mają zbyt dużą odporność i liczbę defektów.

Istnieje jednak zapotrzebowanie na opracowanie metody konstruowania cienkich warstw grubości rzędu 1—100 nm i o kontrolowanym składzie. Warstwy tego rodzaju potrzebne są nie tylko w przemyśle elektronicznym, ponieważ szereg procesów chemicznych, biochemicznych i katalitycznych przebiega na powierzchni różnych faz. Możliwość konstruowania składu tych powierzchni międzyfazowych pozwala na kontrolowanie całego procesu. Wynika stąd duże zainteresowanie sposobami otrzymywania cienkich warstw o składzie "na zamówienie" [1—3].

W niniejszym artykule przedstawimy dwa przykłady konstruowania i charakteryzowania cienkich warstw. Pierwszy z nich, bardziej praktyczny, dotyczy otrzymywania cienkich warstw zabezpieczających układy scalone przed wpływem środowiska zewnętrznego [4]. Drugi przykład dotyczy zagadnienia konstruowania cienkich warstw grubości do 20 nm posiadających wbudowane tzw. "inteligentne cząsteczki" (*smart molecules*). Takie cienkie warstwy konstruowane metodą samoorganizacji (ang. *self-assembly formed multilayers*) wykazują zdolność do reagowania na bodźce zewnętrzne (zmiany pH, temperatury itd.) i stosuje się je w warstwach czujnikowych. Szczególnie interesujące są warstwy z wbudowanymi cząsteczkami "dwupołożeniowymi" — zdolnymi do zmiany swego stanu fizycznego, który może być charakteryzowany układem dwójkowym i może być wykorzystany do konstruowania tak zwanego komputera chemicznego [1]. Fragmentowi tego zagadnienia poświęcimy drugą część niniejszego przeglądu.

#### CIENKIE WARSTWY PASYWACYJNE W ELEKTRONICE

##### Koncepcja "monowarstwy sprzęgającej"

Istnieją liczne doniesienia literaturowe, że cienka monowarstwa osadzona na powierzchni jednej z faz (na

metal) w istotny sposób zwiększa adhezję do drugiej fazy (do polimeru), a tym samym lepiej zabezpiecza ją przed delaminacją i korozją. Whitesides obserwował zdecydowanie polepszoną adhezję pomiędzy złotem a warstwami: polietylenową, poliimidową,  $\text{SiO}_2$  modyfikowaną ugrupowaniami typu  $\alpha,\omega$ -tiolowo-trichlorosilanowymi [5, 6]. Podobnie wzrost adhezji obserwowano pomiędzy Au a  $\text{SiO}_2$  modyfikowanym monowarstwą lub ultracienką (5 nm) warstwą polimerową [7, 8]. Szereg związków chemicznych był sprawdzany pod kątem skuteczności działania zbudowanych z nich monowarstw w ochronie przed korozją oraz zwiększaniu adhezji do złota [9], żelaza [10] i aluminium [11]. Nasuwają się wówczas dwa pytania:

— Jakiego rzędu musi być grubość i z ilu monowarstw powinna być zbudowana dobrze zabezpieczająca multiwarstwa wiążąca?

— Czy monowarstwa wiążąca musi być otrzymywana podczas odrębnej czynności, jako oddzielnie osadzona cienka warstwa, która będzie w następnej operacji zabezpieczana kolejno osadzaną warstwą polimeru ochronnego (enkapsulującego), czy też może być osadzona w jednej tylko operacji, z wykorzystaniem naturalnej tendencji pewnych małych cząsteczkowych związków do migracji ku powierzchni polimeru i w ten sposób modyfikowania jego powierzchni?

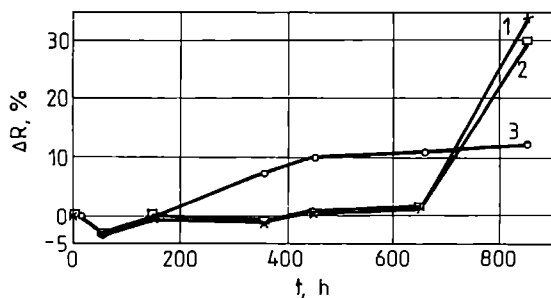
To drugie zagadnienie ma mniejsze znaczenie z punktu widzenia konstruowania "na zamówienie" cienkich warstw, ale jest bardzo istotne w praktycznym ich stosowaniu, dlatego też postanowiliśmy wspomnieć o nim w tym opracowaniu.

##### Testery elektroniczne do oceny właściwości pasywacyjnych cienkich warstw

Do oceny właściwości pasywacyjnych cienkich warstw stosowanych do zabezpieczania układów scalonych (IC) potrzebne są specjalne testery elektroniczne. Testery elektroniczne PW ITE 5 przypominające rzeczywiste IC, są zbudowane z potrójnych linii przewodnika — rezystora w kształcie meandry. Odległości między liniami przewodnika są zbliżone do odległości występujących w rzeczywistych układach scalonych i wynoszą odpowiednio 5; 10; 25  $\mu\text{m}$  [12]. Próbie przyspieszonego starzenia poddawano zarówno niezabezpieczone, jak i zabezpieczone (przez multiwarstwy sprzęgające lub przez multiwarstwy i warstwę z polimeru enkapsulującego z żywicy epoksydowej, lub też przez samą żywicę epoksydową, ewentualnie modyfikowaną dodatkiem związków pasywacyjnych) linie przewodnika aluminiowego [11, 12]. Zmiany odporności linii przewodnika Al po wygrzewaniu przez okres do kilkuset godzin w następujących warunkach: temp. 85°C i wilgotność względna (WW) 100% lub temp. 100°C i WW 100% są miarą zabezpieczenia przewodnika Al przez warstwę pasywacyjną zbudowaną z multiwarstw badanych związków.

### Cienkie warstwy pasywacyjne zbudowane z multiwarstw kwasu stearynowego osadzonych metodą LBT na powierzchni testerów elektronicznych

Na powierzchni testerów PW ITE 5 [13] osadzono metodą LBT multiwarstwy z cząsteczek kwasu stearynowego składające się z 1, 20 lub 50 monowarstw. W równoległe prowadzonych doświadczeniach w takich samych warunkach osadzono metodą LBT multiwarstwy z kwasu stearynowego na powierzchni płytek Si, co pozwoliło na oszacowanie metodą elipsometryczną [4] grubości warstw zabezpieczających na 1,5; 10 albo 23 nm<sup>2</sup>.



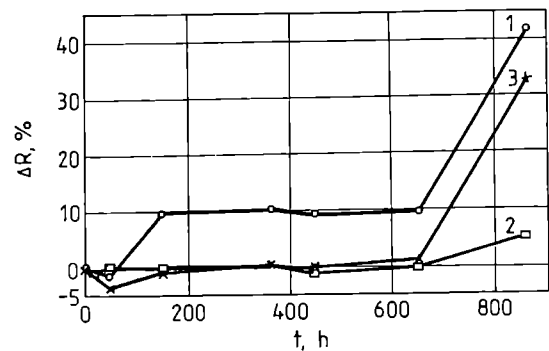
Rys. 1. Względne zmiany rezystywności ( $\Delta R$ ) trzech odmiennych struktur testerów PW ITE 5 (krzywe 1, 2, 3) różniących się odległością między liniami przewodnika Al, zabezpieczonych przez 50 monowarstw kwasu stearynowego osadzonych w procesie LBT i poddanych próbie przyspieszonego starzenia w warunkach: temp. 85°C, wilgotność względna 100%, czas 348 h, a następnie temp. 100°C, wilgotność względna 100%, czas 500 h

Fig. 1. Relative resistivity changes ( $\Delta R$ ) in three different PW ITE 5 testers (curves 1—3) differing in distance between Al conductor lines, protected by 50 monolayers of stearic acid deposited by the LBT process, aged artificially (85°C, RH 100%, 348 h; 100°C, RH 100%, 500 h)

Rysunek 1 przedstawia przykładowe zmiany odporności ścieżek przewodników Al o różnych odległościach między liniami, zabezpieczonych przez 50 monowarstw z kwasu stearynowego podczas blisko 1000-godzinnej próby przyspieszonego starzenia.

Rysunek 2 przedstawia zbiorczy wykres zmian oporności linii przewodnika Al o wymiarze 4  $\mu\text{m}$  x 4  $\mu\text{m}$  zabezpieczonych przez 1, 20 lub 50 monowarstw z kwasu stearynowego osadzonych metodą LBT. Podobny przebieg wykazywały wykresy względnych zmian odporności pozostałych struktur testerów PW ITE 5.

Wszystkie badane struktury były najlepiej zabezpieczone przez 20 monowarstw z kwasu stearynowego.



Rys. 2. Względne zmiany rezystywności ( $\Delta R$ ) struktury odpowiadającej krzywej 1 z rys. 1 testerów PW ITE 5 zabezpieczonych przez 1 (krzywa 1), 20 (krzywa 2) lub 50 (krzywa 3) monowarstw kwasu stearynowego osadzonych w procesie LBT i poddanych próbie przyspieszonego starzenia (warunki starzenia jak na rys. 1)

Fig. 2. Relative resistivity changes ( $\Delta R$ ) in the structure corresponding to curve 1 (Fig. 1) in PW ITE 5 testers protected by 1 (curve 1), 20 (curve 2) or 50 (curve 3) monolayers of stearic acid deposited by the LBT process, aged artificially (for conditions, see Fig. 1)

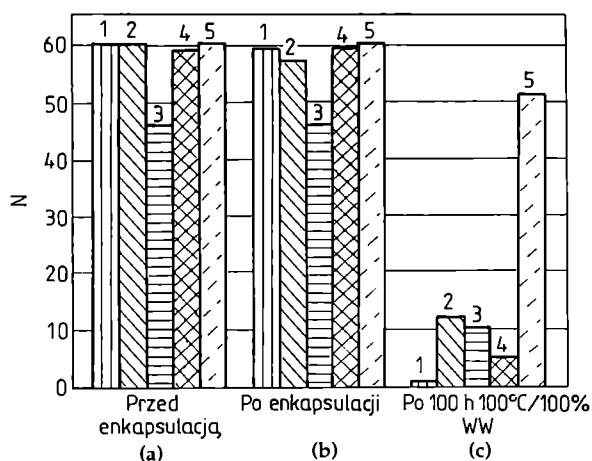
Zatem cienka warstwa zabezpieczająca grubości około 10 nm w lepszy sposób zabezpiecza powierzchnię IC podczas próby przyspieszonego starzenia niż warstwy grubości 1,5 nm czy też 23 nm. Na podobną liczbę monowarstw określającą optymalną grubość warstwy zabezpieczającej wskazują wyniki z innych prac [8, 11]. Tęgo rzędu winna być więc grubość warstwy pasywacyjnej — warstwy wzbogaconej w wybrany składnik, osadzonej na powierzchni IC w jednostopniowym procesie nakładania polimeru enkapsulującego.

### Optymalizacja procesu enkapsulacji układów scalonych

Wybraliśmy trzystopniową procedurę eliminacji różnych związków pasywacyjnych do zabezpieczania powierzchni przewodników z Al w strukturze IC. W celu znalezienia składu warstwy enkapsulującej — chroniącej IC przed wpływem środowiska — na I etapie na podstawie danych literaturowych mówiących o właściwościach pasywacyjnych w stosunku do powierzchni Al wytypowaliśmy kilkadziesiąt związków chemicznych. Paski z folii Al zabezpieczone bezpośrednio przez te związki zostały poddane działaniu 20-proc. NaOH w temperaturze pokojowej. Określano czas, po którym pasek z folii Al został roztworzony. W ten sposób do II etapu wybrano 12 związków pasywujących powierzchnię Al, następnie związki te mieszano z handlowymi żywicami epoksydowymi ("Epikote 828 EL", "Dexter FP 4511") stosowanymi do enkapsulacji układów scalonych. W ten sposób zabezpieczone paski Al poddawano działaniu gorącego stężonego roztworu NaOH. Do III etapu wybrano 6 związków pasywacyjnych, które najdłużej chroniły pasek Al przez roztwo-

\*) Zakłócenie liniowej zależności grubości od liczby monowarstw jest prawdopodobnie spowodowane różnym kątem pochylenia kolejnych monowarstw.

rzeniem się w gorącym ługu. Wytypowanymi związkami pasywacyjnymi w postaci różnych wariantów systemów zabezpieczających (żywica epoksydowa, multiwarstwa plus żywica epoksydowa, żywica epoksydowa zmieszana z wybranymi związkami pasywacyjnymi) zabezpieczono powierzchnię testerów elektronicznych PW ITE 5 i następnie poddawano je próbie przyspieszonego starzenia.



Rys. 3. Zmiany liczby "aktywnych" struktur w testerach PW ITE 5 (N): a — "ślepe próby" przed enkapsulacją (tylko oczyszczone); b — po enkapsulacji, c — po 100 h przyspieszonego starzenia (temp. 100°C i WW 100%) po zabezpieczeniu przez różne systemy; 1 — żywica epoksydowa, 2 — żywica epoksydowa + 1% kwasu antranilowego, 3 — żywica epoksydowa + 1% dodecyloaminy, 4 — poliakrylouretan sieciowany UV, 5 — kwas antranilowy (cienka warstwa) + poliakrylouretan sieciowany UV

Fig. 3. Changes in numbers of "active" structures in PW ITE 5 (N) testers: (a) before encapsulation (blank tests), cleaned only; (b) after encapsulation, (c) after 100 h of artificial aging (100°C, RH 100), protected by various multilayer systems: 1 — epoxy resin, 2 — epoxy resin + 1% anthranilic acid, 3 — epoxy resin + 1% dodecylamine, 4 — UV-modified polyacrylurethane, 5 — anthranilic acid (thin layer) + UV-crosslinked polyacrylurethane; structures destroyed on 100-h aging are seen to be numerous in testers protected by the epoxide layer only (1) and less numerous in testers encapsulated by the epoxy resin modified with anthranilic acid or dodecylamine (2, 3); anthranilic acid-modified UV-crosslinked poly(acrylurethanes) resin (5) gave particularly beneficial results

Rysunek 3 przedstawia diagram ilustrujący zmiany liczby "aktywnych" struktur zbudowanych z ciągłych i elektrycznie połączonych linii przewodnika Al w testerze PW ITE 5 — przed procesem enkapsulacji, po procesie enkapsulacji i po upływie 100 h starzenia w temp. 100°C i 100% WW. Jak widać, już przed enkapsulacją niektóre struktury uległy zniszczeniu i dlatego wyjściowa liczba "aktywnych struktur" jest niekiedy mniejsza od 60 (rys. 3c). Wybraliśmy taki sposób przedstawienia

danych, gdyż najbardziej wrażliwym miejscem testera (układu scalonego) poddanego próbie starzeniowej jest tzw. *bonding*, czyli delikatne połączenie cienkim drutem Al pól kontaktowych przewodnika z polami wyjściowych kontaktów obudowy samego testera.

Na rysunku tym widoczna jest duża liczba zniszczonych struktur po 100 h przyspieszonego starzenia w przypadku testerów zabezpieczonych tylko przez żywicę epoksydową (1) i mniejsze liczby zniszczonych struktur, gdy testery były enkapsulowane przez żywicę epoksydową z dodatkiem kwasu antranilowego lub dodecyloaminy (2 i 3). Szczególnie korzystne wyniki uzyskano w przypadku żywicy poli(uretanowoakrylowej) sieciowanej światłem UV i modyfikowanej przez dodatek cienkiej warstwy kwasu antranilowego (5).

W stosowanych przez nas warunkach przyspieszonego starzenia, które są zazwyczaj znacznie ostrzejsze niż te, na które narażone są nawet działające "na zewnątrz" systemy elektroniczne, każde nawet nieznaczne zwiększenie liczby "aktywnych" struktur testera przekłada się na zasadniczą różnicę we właściwościach samej warstwy enkapsulującej. Dlatego też nawet niewielka liczba struktur wciąż "aktywnych" po próbie starzeniowej (12 lub 10 w przypadku testerów zabezpieczonych żywicą epoksydową z dodatkiem kwasu antranilowego lub dodecyloaminy) świadczy o bardzo istotnej poprawie właściwości enkapsulujących tej warstwy. Szczególna rola spełniana przez cienką warstwę pasywacyjną jest dobrze zilustrowana na dwóch ostatnich polach diagramu z rys. 3, gdzie jako warstwę enkapsulującą stosowaliśmy bardziej elastyczną niż żywica epoksydowa żywicę poli(akrylouretanową). Obecność cienkiej warstwy zbudowanej z kwasu antranilowego w istotny sposób polepsza właściwości ochronne stosowanej żywicy enkapsulującej, niezależnie od rodzaju tej ostatniej (pola 2 i 5).

#### Określanie składu i grubości warstw enkapsulujących IC

W serii doświadczeń z testerami elektronicznymi modyfikowanymi w wyniku osadzenia cienkich warstw metodą LBT ustaliliśmy, że grubość obszaru międzyfazowego powinna wynosić ok. 10 nm, co odpowiada ok. 20 monowarstwom utworzonym z cząsteczek kwasu stearynowego.

Szereg związków organicznych badaliśmy pod kątem ich przydatności do tworzenia warstw pasywacyjnych na powierzchni różnych metali, w szczególności Al. Związki nadające się do tego celu powinny mieć względnie długie łańcuchy węglowodorowe, polepszający ich mieszalność z żywicą enkapsulującą oraz zdolność do tworzenia monowarstw. Obecność w takich związkach grupy aminowej umożliwia im tworzenie połączenia kompleksowego z powierzchnią metalu. W przypadku pochodnych antracenowych zawierających ugrupowania złożone z eterów koronowych i grupy alkilowe, właśnie obecność grup aminowych jest

warunkiem koniecznym do utworzenia cienkich warstw o charakterze pasywacyjnym. Związki o charakterze pasywacyjnym, takie jak kwas antranilowy, można dodawać bezpośrednio do polimeru enkapsulującego; nie jest wówczas potrzebne osadzanie osobnej warstwy pasywacyjnej przed nałożeniem właściwej warstwy enkapsulującej, co znacznie upraszcza procedurę zabezpieczania struktur elektronicznych.

#### KONSTRUKCJA CIENKICH WARSTW O KONTROLOWANYM SKŁADZIE I GRUBOŚCI

Spośród kilku metod otrzymywania cienkich warstw o kontrolowanej grubości [4], najbardziej obiecująca jest metoda tworzenia multiwarstw polielektrolitowych [13]. Złożyły się na to dwie następujące przyczyny:

— Prostota metody, osadzanie kolejnych monowarstw sprowadza się bowiem do zanurzania płytki (podkładu) raz do roztworu polianionu, raz do roztworu polikationu, przedzielonego kilkukrotnym płukaniem w zdemineralizowanej wodzie, zamiast zaawansowanych technik CVD lub PECVD wymagających przestrzegania wysokiego stopnia czystości.

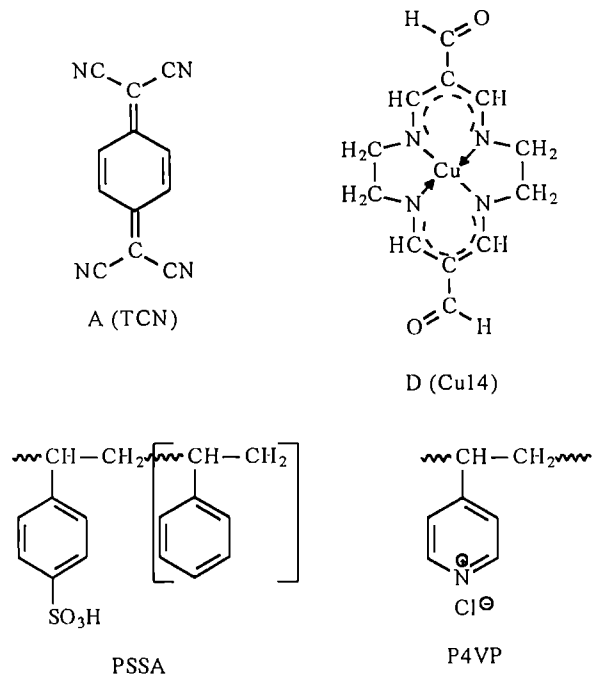
— Możliwość konstruowania cienkich warstw zawierających wbudowane wspomniane już "inteligentne cząsteczki", które mogą być dodawane bezpośrednio do osadzanych wcześniej multiwarstw albo do roztworów polielektrolitów przed osadzeniem multiwarstw [13—16].

Stwarza to trudne do przecenienia możliwości konstruowania cienkich warstw o składzie i grubości "na zamówienie" (*tailor-made films*). Otrzymane multiwarstwy polielektrolitowe przypominają biwarstwy występujące w naturalnych ścianach komórkowych, zbudowane również z bipolarnych związków amfifilowych [3]. Nic więc dziwnego, że od kilku lat właśnie multiwarstwom polielektrolitowym poświęca się specjalną uwagę [17].

#### Stosowane polielektrolity

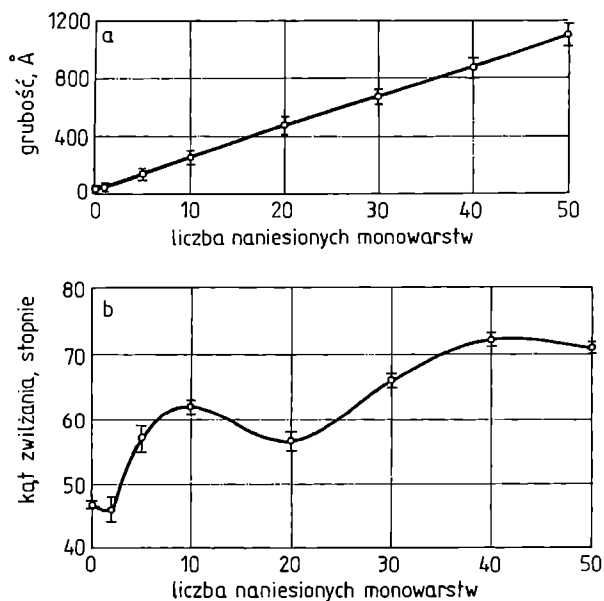
Do konstruowania multiwarstw polielektrolitowych wybraliśmy jony o charakterze aromatycznym, spodziewaliśmy się bowiem, że sztywne łańcuchy tych polijonów zapewnią lepszą stabilność otrzymanych multiwarstw. Jako polielektrolit o charakterze polianionu zastosowaliśmy sulfonowany polistyren (PSSA), a jako polielektrolit typu polikationu — chlorowodorek poli(4-winylopirydyny) (P4VP). Wzory użytych polielektrolitów jak również wzory (dodawanych jako domieszki) substancji zdolnych do tworzenia par donoro-akceptorowych — DA (będących potencjalnymi kandydatami do uzyskiwania molekularnych elementów pamięci komputerowych) przedstawia rys. 4.

Rysunek 5 ilustruje wpływ liczby naniesionych monowarstw polielektrolitów na grubość multiwarstw



Rys. 4. Wzory chemiczne dodawanych cząsteczek akceptora A (tetracyanochinodimetanu) — TCN i donora D — Cu14 oraz stosowanych jonomerów: PSSA (sulfonowany polistyren) i P4VP [chlorowodorek poli(4-winylopirydyny)]

Fig. 4. Molecules of acceptor A (tetracyanoquinodimethane) (TCN), donor D (tetraazacyclotetradeca-4,6,1,13-tetraenato(2-)I copper(II) (Cu 14) and polyelectrolytes PSSA (sulfonated polystyrene) and P4VP [poly(4-vinylpyridine hydrochloride)]



Rys. 5. Wpływ liczby naniesionych par elektronów (monowarstw) na grubość (a) i kąt zwilżania (b) multiwarstw utworzonych z par PSSA i P4VP

Fig. 5. Layer thickness (a) and contact angle (b) of multi-layers prepared from PSSA and P4VP in relation to the number of polyelectrolyte pair layers deposited

otrzymanych z tych polielektrolitów i na kąt zwilżania multiwarstw.

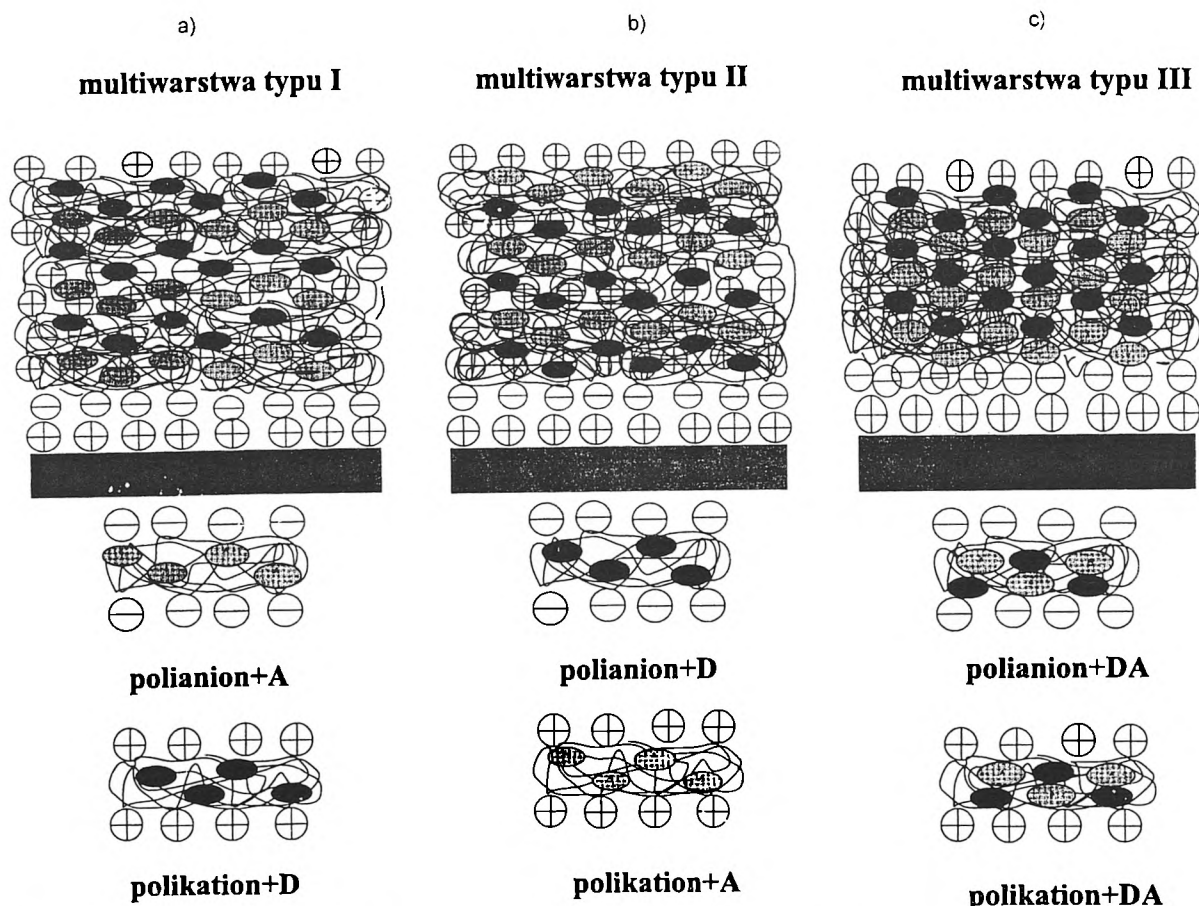
Widoczny jest liniowy wzrost grubości w miarę zwiększania liczby multiwarstw, natomiast wyraźny wzrost wartości kątów zwilżania po przekroczeniu liczby 30 monowarstw wskazuje, że grupy jonowe w coraz większym stopniu "chowają się" w głąb multiwarstw i stają się coraz mniej dostępne dla osadzanych kolejno monowarstw.

### Multiwarstwy polielektrolitowe z dodatkiem cząsteczek typu DA

Przeprowadziliśmy trzy wersje doświadczeń z otrzymywaniem multiwarstw jonomerowych wzbogaconych dodatkiem cząsteczek par donorowo-akceptorowych. Poszczególne wersje, oznaczone jako multiwarstwa typu I, II lub III przedstawia rys. 6.

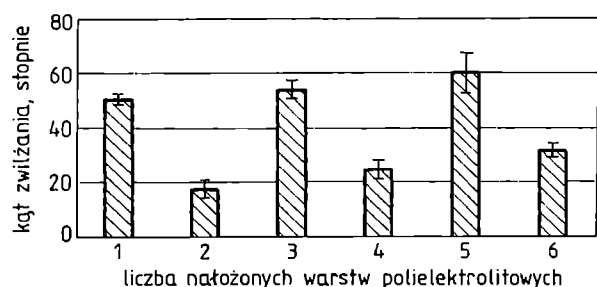
Multiwarstwę typu I otrzymuje się z osadzanych kolejno monowarstw polianionu z dodatkiem cząsteczek A, następnie polikationu z dodatkiem cząsteczek D, aż

do osadzenia pozostałych trzech par polielektrolitowych PSSA + A oraz P4VP + D. W multiwarstwach typu II zamieniliśmy skład kolejnych monowarstw polielektrolitowych; osadzaliśmy monowarstwę polianionu PSSA z dodatkiem D, następnie polikationu P4VP z dodatkiem A i całość powtarzano aż do osadzenia trzech par polielektrolitowych. Wreszcie w multiwarstwach typu III kolejne monowarstwy zarówno polianionowe, jak i polikationowe wzbogacano dodatkiem kompleksu DA. W równoległe prowadzonych doświadczeniach osadzaliśmy monowarstwy polielektrolitowe niemodyfikowane dodatkiem cząsteczek D, A lub DA. Porównanie zmian wartości kąta zwilżania pozwala na stwierdzenie, czy występują zmiany w składzie osadzanych kolejno monowarstw. Jako metodę analizy stanu monowarstw wybraliśmy pomiar wartości kąta zwilżania, gdyż metoda ta charakteryzuje się bardzo dużą czułością i jest wrażliwa na zmiany w składzie warstwy grubości <1 nm, a z drugiej strony charakteryzuje się prostotą pomiaru [18]. Rysunek 7 przedstawia zmiany wartości kąta zwilżania niemody-



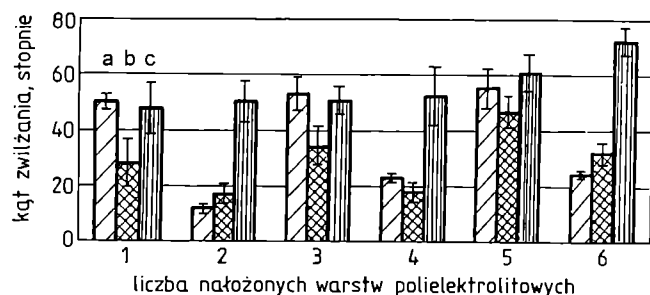
Rys. 6. Trzy wersje sposobu dodawania cząsteczek donora i akceptora do polielektrolitów: a) polianion + A + polikation + D → multiwarstwa typu I, b) polianion + D + polikation + A → multiwarstwa typu II, c) polianion + DA + polikation + DA → multiwarstwa typu III.

Fig. 6. Three ways to add donor and acceptor molecules to polyelectrolytes: a — polyanion + A + polycation + D → type I multilayer, b — polyanion + D + polycation + A → type II multilayer, c — polyanion + DA + polycation + DA → type III multilayer



Rys. 7. Wartości kąta zwilżania kolejno osadzanych monowarstw polielektrolitów PSSA-P4VP (bez dodatku cząsteczek donora i akceptora). Liczby nieparzyste (1; 3; 5) wskazują wartości kąta zwilżania osadzanych kolejno pierwszej, trzeciej i piątej monowarstwy z polianionu PSSA; liczby parzyste (2; 4; 6) wskazują wartości kąta zwilżania drugiej, czwartej i szóstej monowarstwy z polikationu P4VP

Fig. 7. Contact angles of successively deposited PSSA—P4VP polyelectrolytes monolayers (with neither donor nor acceptor added); odd numbers (1; 3; 5) indicate contact angles for the first, third and fifth monolayer of the PSSA polyanion; non-odd numbers (2; 4; 6) indicate contact angles for the second, fourth and sixth monolayer of the P4VP polycation



Rys. 8. Porównanie wartości kąta zwilżania kolejno osadzanych monowarstw polielektrolitów PSSA-P4VP z dodatkiem cząsteczek D, A (trzy wersje): a — PSSA/A, P4VP/D (multiwarstwa typu I z rys. 6), b — PSSA/D, P4VP/A (multiwarstwa typu II z rys. 6), c — PSSA/DA, P4VP/DA (multiwarstwa typu III z rys. 6)

Fig. 8. Contact angles of successively deposited PSSA—P4VP polyelectrolytes monolayers with donor D and acceptor A molecules added: a — PSSA/A, P4VP/D (type I multilayer, Fig. 6), b — PSSA/D, P4VP/A (type II multilayer, Fig. 6), c — PSSA/DA, P4VP/DA (type III multilayer, Fig. 6)

fikowanych, kolejno osadzanych monowarstw polielektrolitowych.

Wyraźnie więc widać, że monowarstwy z P4VP jako zawierające większą liczbę grup jonowych (w prawie każdym merze) są bardziej hydrofilowe (mniejszy kąt zwilżania) niż monowarstwy z PSSA.

Rysunek 8 przedstawia zmiany wartości kąta zwilżania trzech typów multiwarstw zawierających dodatki odpowiednio: A i D; D i A lub kolejno DA.

Porównując odpowiednie słupki z rys. 7 i rys. 8 można wysnuć wnioski dotyczące zmian w składzie kolejnych monowarstw wywołanych dodatkiem "inteligentnych" cząsteczek. W przypadku kompleksu DA zbudowanego z układu TCNQ-Cu14 największe różnice w składzie otrzymanych multiwarstw wykazują multiwarstwy typu III. Wskazuje to na największą ilość wbudowanych cząsteczek DA. Jest to szczególnie widoczne w przypadku monowarstw polikationowych z P4VP (słupki parzyste).

W miarę wzrostu liczby monowarstw różnice między hydrofilową monowarstwą z niemodyfikowanego P4VP a hydrofobową monowarstwą z P4VP + DA ulegają zwiększeniu. Wartości kąta zwilżania monowarstw PSSA + DA są zbliżone do wartości tego kąta monowarstw niemodyfikowanych.

Należy jednak pamiętać, że zmiany wartości kąta zwilżania wskazują na różnice w strukturze kolejnych monowarstw, niekoniecznie wywołanych obecnością dodanych cząsteczek D lub A. Na to, czy dodane "inteligentne" cząsteczki rzeczywiście wbudowują się w multiwarstwę wskazują zmiany w widmie UV/VIS. Porównaliśmy więc widma UV płytek szklanych modyfikowanych dodatkiem polielektrolitów z DA oraz modyfikowanych tylko polielektrolitami. Zmiany wystąpiły na skraju "okna przepuszczalności" UV/VIS charakterystycznego dla szkła tylko w pierwszym przypadku.

Największe zmiany w kształcie widma transmisyjnego UV wykazują multiwarstwy typu III, co można przypisać największej ilości wbudowanych cząsteczek DA. W przypadku multiwarstw typu I lub II nie widać istotnych różnic, gdy dodawano do ich składu cząsteczki D lub A. Podobny brak zmian występuje też w pomiarach wartości kąta zwilżania (rys. 7 i rys. 8).

### Ogólna ocena wyników otrzymywania multiwarstw polielektrolitowych

Otrzymaliśmy trzy różne typy multiwarstw polielektrolitowych z "inteligentnymi" cząsteczkami typu DA. Na podstawie pomiarów kąta zwilżania największy stopień wbudowania się "inteligentnych" cząsteczek stwierdziliśmy w przypadku multiwarstw typu III (PSSA/DA i P4VP/DA). Badania nad składem i strukturą multiwarstw zawierających inne niż TCN i Cu14 związki typu DA są przez nas kontynuowane.

### PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W serii doświadczeń z testerami elektronicznymi modyfikowanymi w wyniku osadzenia cienkich warstw metodą *Langmuir-Blodgett Transfer* ustalono, że grubość obszaru międzyfazowego powinna wynosić ok. 10 nm, co odpowiada ok. 20 monowarstwom utworzonym z cząsteczek kwasu stearynowego.

Sposób otrzymywania metodą samoorganizacji



(Self-Assembly) cienkich warstw z polielektrolitów zawierających dodatek "inteligentnych cząsteczek" jest obiecującym sposobem konstruowania warstw wykonywanych "na zamówienie".

Istnieje też potrzeba opracowania podobnego (jak w przypadku polielektrolitów) sposobu otrzymywania cienkich warstw "na zamówienie", o charakterze dielektrycznym.

*Autorzy pracy pragną podziękować doc. dr. hab. Markowi Pietraszkiewiczowi z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie za syntezę cząsteczek DA oraz niektórych związków o charakterze pasywnym. Część pracy finansowano z programu KBN 3 T09A 09814.*

#### LITERATURA

1. Studt T.: "Thin Film News", Semiconductor International, 7—10 grudnia 1998 r.
2. Montemerlo M., Love C., Opitck G., Goldhaber-Gordon D., Ellenbogem J.: "Technologies and Designs for Electronic Nanocomputers", MITRE MSR Program (1996).
3. Fabianowski W.: *Polimery* 1997, **42**, 2.
4. Fabianowski W.: "Monowarstwy, multiwarstwy — otrzymywanie, charakteryzowanie i zastosowanie w elektronice", seria *Chemia*, z. 61, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej 1998.
5. Stewart K., Whitesides G., Godfried H., Silvera I.: *Rev. Sci. Instrum.* 1986, **57**, 1381.
6. Wasserman S., Biebuyk H., Whitesides G.: *J. Mat. Res.* 1989, **4**, 886.
7. Patsis A., Heng S.: *J. Adhesion* 1988, **25**, 145.
8. Čmieszek E.: *Ochrona przed korozją* 1997, nr 1, 19.
9. Tour J., Jones II LeRoy, Pearson D., Lamba J., Burgin T., Whitesides G., Allara D., Parikh A., Atre S.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 9529.
10. Ramachandran S., Tsai B., Blanco M., Chen. H., Tang Y., Goddard III W.: *Langmuir* 1996, **12**, 6419.
11. Fabianowski W., Jaccodine R., Kodnani R., Pearson R., Smektala P.: *Adv. Mat. Opt. Electr.* 1995, **5**, 199.
12. Fabianowski W., Jachowicz R., Ażgin Z., Łysko J., Pietraszkiewicz M.: "Tester półprzewodnikowy PW ITE 5 do badania cienkich warstw enkapsulujących", Konferencja "Czujniki optoelektroniczne COE'98", Jurata, 1998.
13. Decher G., Hong J., Schmitt J.: *Thin Solid Films* 1992, **210/211**, 831.
14. Ariga K., Lvov Y., Kunitake T.: *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 2224.
15. Ariga K., Onda M., Lvov Y., Kunitake T.: *Chemistry Letters* 1997, 25—26.
16. Fabianowski W., Roszko M., Brodzińska W.: *Thin Solid Films* 1998, **327—329**, 743.
17. "Polyelectrolyte Multilayers", ACS National Meeting, Colloid Division, San Francisco, 26—31 marca 2000 r., "LB9 Organised Molecular Films", Potsdam, Niemcy, 28 sierpnia—1 września 2000 r.
18. Bain C., Whitesides G.: *Science* 1988, **240**, 62.