

六甲基二硅氮烷和八甲基环四硅氧烷的等离子体聚合

王世才 陈捷 卢丽珍 王凤德*

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 在外部电极电容耦合的辉光放电中进行了六甲基二硅氮烷和八甲基环四硅氧烷的等离子体聚合,考察了压力、功率以及等离子体气体对聚合速率的影响。用红外光谱、X-射线衍射和溶解度等方法研究了聚合物的结构,并研究了聚合物的热稳定性、耐溶剂性和疏水性,测定了聚合膜的密度和折射率。

关键词: 六甲基二硅氮烷的等离子体聚合;聚六甲基二硅氮烷膜的接触角;八甲基环四硅氧烷的等离子体聚合;聚八甲基环四硅氧烷膜的接触角。

引言

有机硅聚合物具有很多优异性能,如耐高温、电绝缘、疏水、阻燃等。等离子体聚合是近年发展起来的新型聚合方法,等离子体聚合膜具有超薄、连续和无针孔的特性。本工作运用辉光放电技术制备了六甲基二硅氮烷和八甲基环四硅氧烷聚合膜,研究了聚合物的结构与性能。

实验

六甲基二硅氮烷(HMDSZ)为吉林化工研究院产品。八甲基环四硅氧烷(D₄)为北京化学研究所制备。

采用外部电极电容耦合高频等离子体装置进行聚合反应^[1]。实验时,通过液氮冷冻和减压将液态单体充分脱气除氧,然后导入反应体系。HMDSZ的聚合条件:在没有等离子体气体时,压力为2.13 Pa,功率为50 W;有等离子体气体时,压力为13.33 Pa,功率为30 W。D₄的聚合条件为:压力2.00~3.73 Pa,功率40 W。聚合速率通过称量法求得。溶解度测定如下:将100 mg样品放入10 ml二甲苯中在室温振荡1小时,将玻璃砂漏斗过滤后所得溶液在100℃真空干燥6小时,直至恒重,溶质和原样品重量的百分比即是溶解度。其它操作条件参阅文献[2]。

结果与讨论

1. 等离子体聚合规律

压力对不同淀积位置的HMDSZ聚合速率的影响见图1。在功率恒定在50 W的情况下,在6.13 Pa压力时聚合速率有一最大值。在低于6.13 Pa的压力范围,聚合速率随压力的增大而增大,这可能由于在此压力范围,体系能量对于引发单体是充分的,随着压力增大,单体浓度同时增大,导致聚合速率增加;在高于6.13 Pa的压力范围,在功率恒定的情况下,过高的浓度使得

* 大连工学院化工系1983年应届毕业生

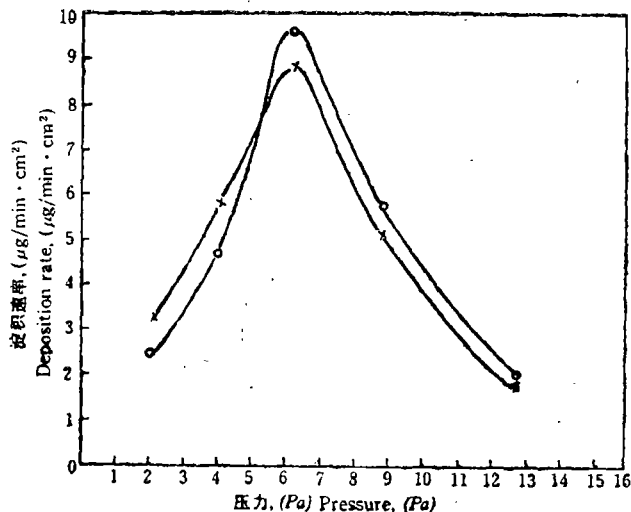


图 1 在不同基片距离下, 压力对聚合膜淀积速率的影响
聚合时间 60 min; 功率 50 W 基片距离, cm
0 (x); 3.75 (○);

Fig. 1 The effect of pressure on deposition rate of film, under different substrate distance
Polymerization time: 60 min. Power: 50 W. Substrate distance, cm 0 (x); 3.75 (○);

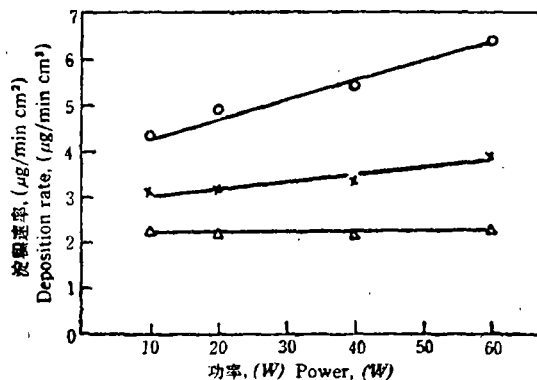


图 3 功率对八甲基环四硅氧烷聚合膜淀积速率的影响
聚合时间 60 min; 压力 2.00 Pa, 基片距离, cm,
0 (○); 7.5 (x); 15.0 (△)

Fig. 3 The effect of power on deposition rate of D_4
Polymerization time 60 min; Pressure 2.00 Pa;
Substrate distance, cm, 0 (○); 7.5 (x); 15.0 (△)

速率缓慢增大。在 D_4 的聚合反应中, 功率和聚合速率成近似的线性关系。

反应体系中添加 Ar 和 N_2 作为等离子气体时对 HMDSZ 聚合速率的影响分别示于图 4 和 5。当单体/等离子气体比率增加时, 聚合速率呈增大的趋势, 而且淀积分布比较均匀。单体/等离子气体比率的减小引起体系内单体浓度下降, 使得聚合速率减小。

2. 聚合物结构

HMDSZ 等离子体聚合膜的 IR 谱示于图 6, 从谱可见, 在单体的 IR 谱中位于 3400 cm^{-1} 和

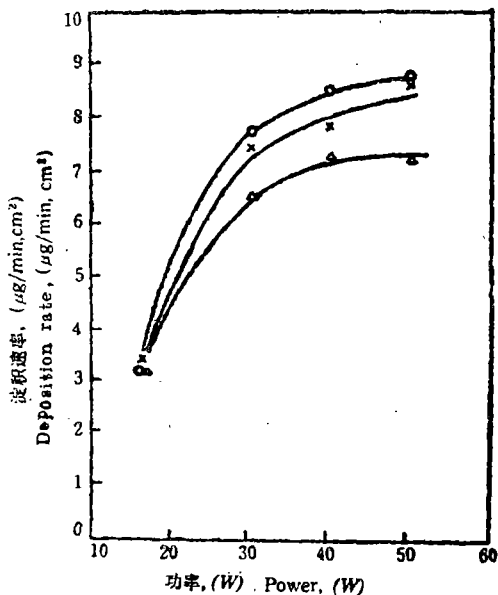


图 2 功率对六甲基二硅氮烷聚合膜淀积速率的影响
聚合时间 60 min; 功率 60 W; 压力 6.13 Pa;
基片距离, cm, 0 (○); 7.5 (x); 15.0 (△)

Fig. 2 The effect of Power on deposition rate of HMDSZ

Polymerization time 60 min, Power 60 W,
Pressure 6.13 Pa, Substrate distance, cm 0 (○); 7.5 (x); 15.0 (△)

体系能量不足以引发所有单体, 而且随着压力增加, 气体分子自由程变小, 单体分子的动能也随之变小, 导致聚合速率随体系压力增加而减小。

功率对 HMDSZ 和 D_4 聚合速率的影响分别示于图 2 和 3。从图可看出, 随着放电功率增加, 两种单体的聚合速率都有增大的趋势, 这是和单体被活化所需要的能量相对应的。不同的是, 在 HMDSZ 的等离子体聚合中, 在低功率时功率的轻微变化引起聚合速率较大幅度改变, 而在高于 40 W 的功率下, 功率增加仅引起聚合

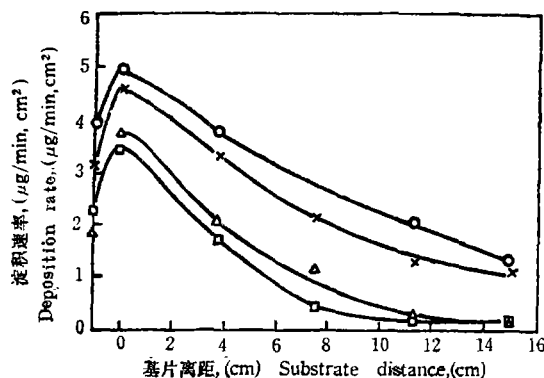


图4 在不同的HMDSZ/Ar压力比下, 基片距离对聚合膜淀积速率的影响
聚合时间 60 min; 功率 30 W; HMDSZ/Ar: 3/1(○); 2/1(×); 1/1(△); 1/2(□)。

Fig. 4 The effect of substrate distance on deposition rate under different ratio of HMDSZ Vapor pressure to carrier gas(Ar)
Polymerization time 60 min; Power 30 W

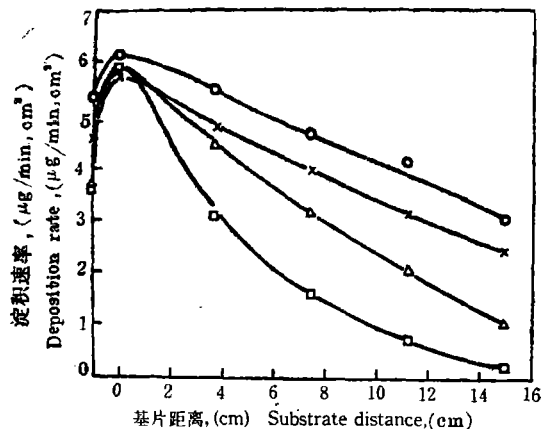


图5 在不同的HMDSZ/N₂压力比下, 基片距离对聚合膜淀积速率的影响
聚合时间: 60 min; 功率 30 W; HMDSZ/N₂: 3/1(○); 2/1(×); 1/1(△); 1/2(□)

Fig. 5 The effect of substrate distance on deposition rate under different ratio of HMDSZ Vapor pressure to carrier gas (N₂)
Polymerization time: 60 min; Power: 30 W

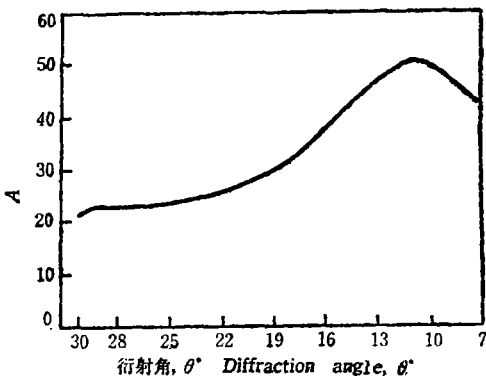


图8 等离子体聚六甲基二硅氮烷的X射线(CuKα)衍射谱

Fig. 8 X-ray (CuKα) diffraction spectrum of plasma-polymerized HMDSZ

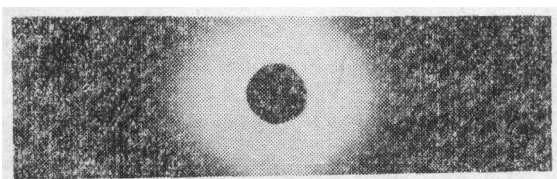


图9 等离子体聚八甲基环四硅氧烷的X射线衍射图
Fig. 9 X-ray diffraction dfigure of Plasma-polymerized D₄

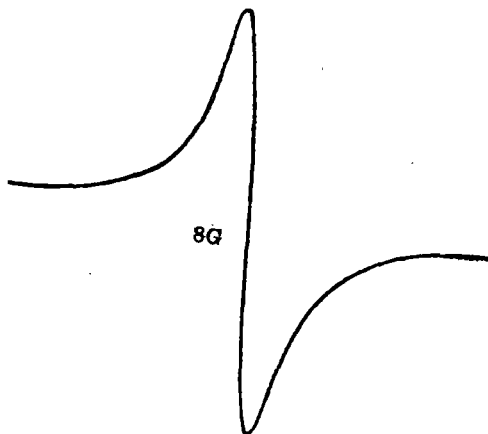


图10 等离子体聚八甲基环四硅氧烷的顺磁共振谱
Fig. 10 ERS Spectrum of plasma-polymerized D₄

1550 cm^{-1} 处表征 N-H 的伸展和弯曲振动吸收带在聚合物的 IR 谱中消失了, 这表明在聚合过程中单体中的 N-H 基团被断裂了。在 2120 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 2120 cm^{-1} 处的吸收对应于 Si-H 的伸展振动, 表明在辉光放电中单体被打碎并进行了重排, Si-H 基团中的 H 可能来自 N-H 基团, 也可能来源于 CH_3 基团。位于 1030 cm^{-1} 处的吸收一般认为是 Si-O-Si 或者 Si-O-C 引起的, 氧被引入聚合物结构归因于样品曝露空气后聚合物表面的俘获自由基和空气

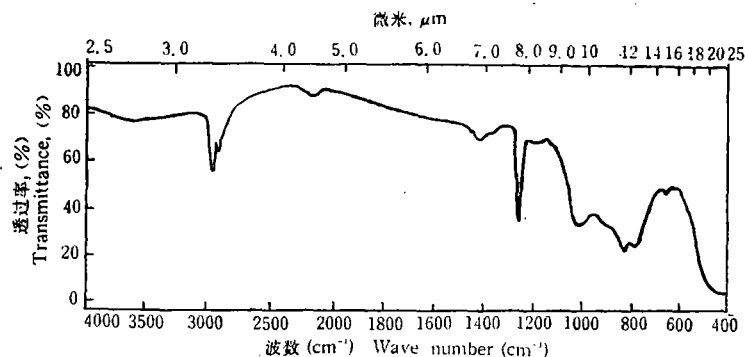


图6 等离子体聚六甲基二硅氮烷的红外光谱图

Fig. 6 IR spectrum of plasma-polymerized HMDSZ.

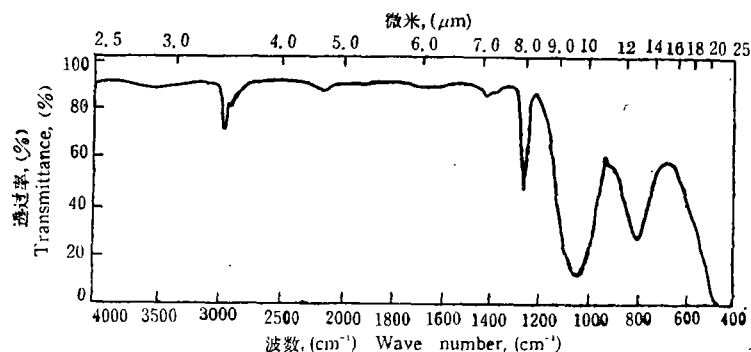


图7 等离子体聚八甲基环四硅氧烷的红外光谱图

Fig. 7 IR spectrum of plasma-polymerized D₄

中氧的反应^[3]。D₄等离子体聚合膜的IR谱见图7, 谱中2150 cm⁻¹处出现了Si-H的伸展振动峰, 表明在等离子体的作用下, D₄发生了类似HMDSZ的反应过程。

HMDSZ和D₄等离子体聚合物的X-射线衍射图分别示于图8和图9, 谱都显示了弥散性, 表明这两种聚合物均为非晶结构。

D₄等离子体聚合物的ESR谱示于图10, 谱为一对称的单峰, 半峰宽为8 G, 表明聚合物结构中含有高浓度的俘获自由基, 支持了等离子体聚合的自由基反应机理。

HMDSZ和D₄等离子体聚合物在二甲苯中的溶解度见表1, 可以看出, 聚合物中仅有很小一部分溶于二甲苯, 溶出物是聚合物中的低分子量组分。在HMDSZ的等离子体聚合时, 导入氮气时生成的聚合物在二甲苯中的溶解度要比导入氩气时大得多。

表1 HMDSZ和D₄等离子体聚合物在二甲苯中的溶解度
Table 1 Solubility of plasma polymer in dimethyl benzene

单体 Monomer	压力 (Pa) Pressure (Pa)			功率 (W) Power (W)	溶解度 (%) Solubility (%)
	P _M	P _{Ar}	P _{N₂}		
HMDSZ	2.67	—	—	50	5.54
	8.80	4.40	—	30	0.39
	6.67	6.67	—	30	4.60
	8.80	—	4.40	30	10.61
D ₄	2.00	—	—	40	0.60

3. 聚合物性质

用 PERKIN ELMER TGA-2 型热失重仪测得了 HMDSZ 等离子体聚合膜的热失重曲线。样品在 N_2 中的升温速度为 $10^\circ C/min$ ，示于图 11。如图所示，在纯 HMDSZ 和 HMDSZ/Ar 体系中制备的聚合物，在 $400^\circ C$ 开始失重，在 $500^\circ C$ 时分别失重 7% 和 5%；在 $800^\circ C$ 分别失重 24% 和 15%。但是在 HMDSZ/ N_2 体系中制备的聚合物在 $70^\circ C$ 就开始失重，在 $500^\circ C$ 失重 22%，在 $800^\circ C$ 失重 44%。可以看出 HMDSZ 等离子体聚合物具有好的热稳定性。导入 N_2 使聚合物热稳定性下降，可能和其较低的分子量有关，这和聚合物在二甲苯中有较大的溶解度相对应；也可能是聚合物中引入较多含氮基团所致。用 LCD 型热分析仪测得 D_4 等离子体聚合物的热失重曲线，样品在空气中的升温速度为 $10^\circ C/min$ 。如图 11 所示，聚合物在 $322^\circ C$ 开始失重，在 $500^\circ C$ 失重 12%，在 $630^\circ C$ 失重 15%，而且在 $550^\circ C$ 以上温度热失重曲线趋于恒稳。 D_4 等离子体聚合物的差热分析结果示于图 12，曲线无吸热峰，说明加热过程中无相转变发生。

不同温度对 D_4 等离子体聚合膜进行热处理后的 IR 谱示于图 13。由图可见，热处理后聚合物 IR 谱的透过率仅有很小变化，从表观看，膜完整，未出现脱落和龟裂，说明膜有好的热稳定性。

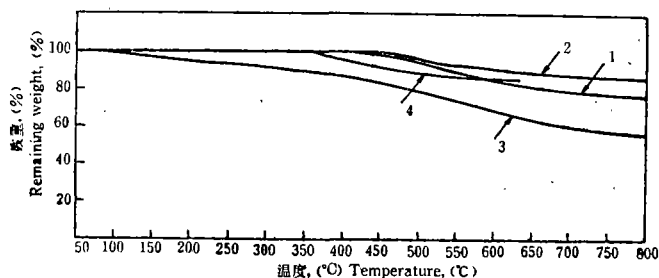


图 11 等离子体聚六甲基二硅氮烷、聚八甲基环四硅氧烷的热失重曲线图

Fig. 11 TGA thermogram of plasma-polymerized of HMDSZ and D_4

1.—PPHMSZ, 2.—HMDSZ/Ar = 1/1, 3.—HMDSZ/ N_2 = 2/1, 4.—PPD₄

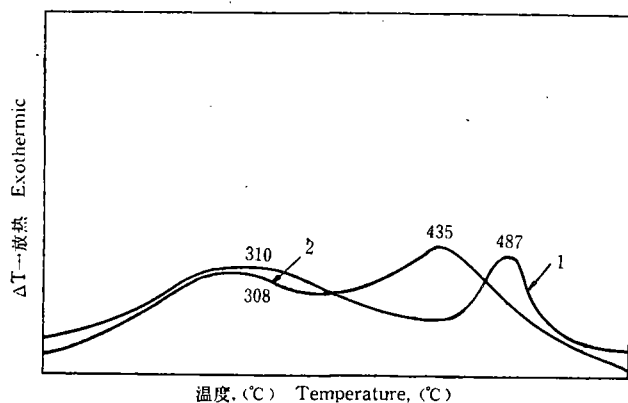


图 12 D_4 , D_4/Ar 的等离子体聚合物的 DTA 曲线

1.—PPD₄(D_4 单独聚合物);
2.—PPD₄(D_4/Ar = 1/2 制得)

Fig. 12 DTA Plots of the plasma polymers
1—polymer made from D_4 without carrier gas.

2—polymer made from D_4 with Ar (D_4/Ar = 1/2)

性。在 IR 谱中，随着温度升高逐渐出现了 $C=O$ 峰(1700 cm^{-1})和 OH 峰(3400 cm^{-1})，这是样品表面在空气中加热被氧化所引起的。

把镀在 K_9 玻璃上的 HMDSZ 和 D_4 等离子体聚合膜放置 24 小时后，测得两种聚合膜的接触角均为 94° ，表明有较好的疏水性。

用椭圆偏振光测厚仪测定淀积在单晶硅片上的 HMDSZ 和 D_4 等离子体聚合膜的厚度，根据两种膜的重量算出其密度分别为 1.27 g/cm^3 和 1.30 g/cm^3 。测出两种膜的折射率分别为 1.60 和 1.55。

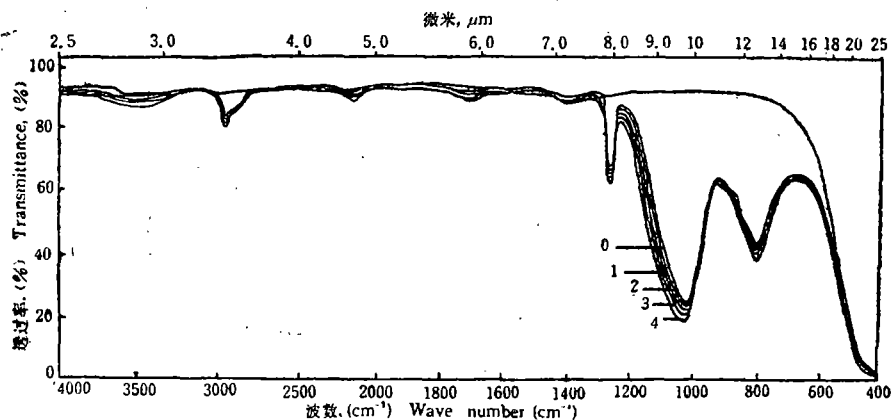


图 13 在不同温度下热处理 PPD_4 的红外光谱图
0 —— 室温, 1 —— 100°C , 2 —— 150°C ; 3 —— 200°C ; 4 —— 250°C

Fig. 13 IR spectra of PPD_4 treated at different temperature

致谢: X-射线衍射谱, 顺磁共振谱和热失重由本所九室、六室和二室测定, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 王世才, 叶 牧, 卢丽珍, 刘学恕, 陈 捷, 真空科学与技术, 3, 208 (1983).
- [2] 陈 捷等, 应化集刊, 19, 75 (1982).
- [3] T. Hirotsu, J. Appl. Polym. Sci., 24 (9), 1957 (1979).

(1985 年 12 月 1 日收到)

PLASMA POLYMERIZATION OF HEXAMETHYLDISILAZANE AND OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE

Wang Shicai Chen Jie Lu Lizhen Wang Fengde

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT In a capacitively coupled discharge with external electrodes, hexamethyldisilazane and octamethylcyclotetrasiloxane were polymerized, and the effects of system pressure, discharge power and plasma gas on the polymerization rate were studied. The polymer structure was researched through IR spectroscopy, X-ray diffraction and solubility measurements, and some properties of the polymer such as thermostability, solvent resistance, hydrophobicity, density and refraction index were also determined.

KEY WORDS Plasma polymerization of hexamethyldisilazane; Contact angle of Plasma-polymerized hexamethyldisilazane film; Plasma polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane; Contact angle of Plasma-polymerized octamethylcyclotetrasiloxane film.