

乙烯基三甲基硅烷等离子体 聚合规律和结构表征*

颜文革 陈捷

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 在外部电极电容耦合的管状反应器内对乙烯基三甲基硅烷(VTMS)进行等离子体聚合。总结了有和无等离子气体存在时 VTMS 的聚合规律, 并运用旋转中心混合方法(RCC)^[1]优选实验数据, 求出 VTMS 的动力学方程。用 IR、X 射线和元素分析对聚合物结构进行了表征。

关键词 等离子体聚合, 乙烯基三甲基硅烷, RCC, IR, 表征

等离子体聚合是一门新兴的边缘学科, 自 60 年代以来, 它获得了较快的发展。70 年代, 人们对烃类化合物, 碳氟化合物等离子体聚合进行了大量研究; 80 年代, 有机硅等离子体聚合日益引起人们的注意。有机硅等离子体聚合物在光学^[2]、电子学^[3-5]方面有着良好的应用前景。王世才等^[6]研究了六甲基二硅氮烷和八甲基环四硅氧烷的等离子体聚合。本文研究了乙烯基三甲基硅烷等离子体聚合规律和聚合物结构。

实 验

VTMS 由 Fluka AG, Chem. Fabrik 公司生产, 纯度大于 98%; Ar、He、H₂、N₂ 分别为辽宁抚顺氧气厂、四川威远县 6082 化工厂、长春应用化学研究所、长春市氧气厂产品, 纯度分别为 99.99、99.99、99.6、和 99.99%。

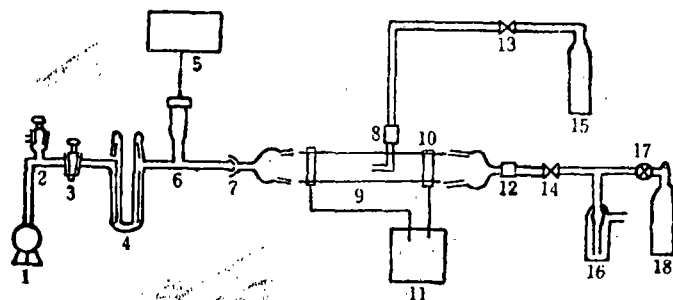


Fig 1. Schematic diagram of the plasma polymerization apparatus with capacitively coupled external electrodes

- ←1. Vacuum pump; 2,3. Through piston; 4. Trap 5. Vacuum gauge; 6. Thermocouple; 7. Spherical milled mouth; 8,12. Vacuum rubberized pipe; 9. Reactor; 10. Electrodes. 11. plasma generator; 13, 14. Fine tuning valve; 15. Monomer bottle; 16. Buffer bottle; 17. Oxygen gauge; 18. plasma gas bottle.

采用外部电极电容耦合等离子体装置进行聚合反应, 装置见图 1。频率为 13.56 MHz, 最大输出功率为 300 W, 电极间距 310 mm, 分置于单体入口的两侧, 热极距单体入口 100 mm, 接地

* 国家自然科学基金资助项目

极距单体入口 210 mm, 反应管直径 40 mm, 两端接有标准磨口。真空系统包括液氮冷阱、热偶管, 复合真空计和旋片式真空泵。本实验在放入基片时, 规定单体入口处为零, 基片的位置用两基片棱端的结合线与单体入口之间的距离表示, 顺单体气流方向的距离为正(+), 逆单体气流方向的距离为负(-)。实验时, 通过液氮冷冻和减压将液态单体充分脱气, 然后导入反应体系, 沉积速率通过称量法求得。

结果和讨论

1. 无等离子气体存在时的聚合规律

在不同基片距离下, 压力对聚合膜沉积速率的影响示于图 2。从图 2 看出, 随压力增大, 沉积速率逐渐增大。对于 VTMS 单体来说, 在功率为 80 W 时, 最大压力不得超过 12.0 Pa, 否则体系不能起辉。这可能是由于压力过高, 单体浓度较大, 在功率恒定的情况下, 体系能量不足以

引发单体, 也就是说, 压力较大, 体系中电子自由程变小, 电子的动能也随之变小, 有效碰撞次数降低, 不易引发反应。

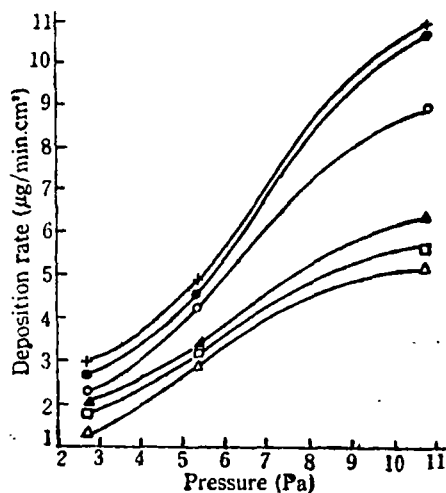


Fig 2. The effect of pressure on deposition rates of polymer film under different substrate distances power 80 W, polymerization time 100 min, substrate distance (cm): (●) -3.75; (+) 0; (○) 3.75; (▲) 7.5; (□) 11.25; (△) 15.0

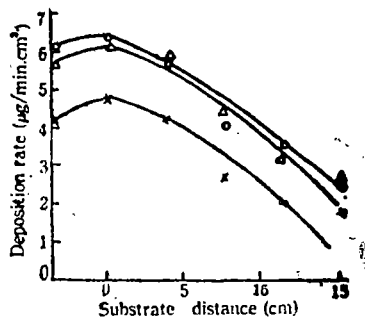


Fig 4. VTMS/Ar; (△) 1/1; (○) 3/1; (+) 1/2.

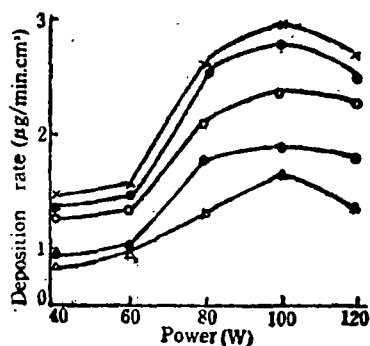


Fig 3. The effect of power on deposition rates of polymer film under different substrate distances pressure 2.7 Pa, polymerization time 100 min (×) 0; (●) -3.75; (○) 7.5; (⊗) 11.25; (△) 15.0

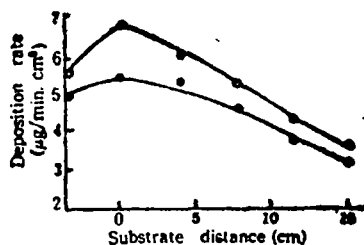


Fig 5. VTMS/He; (○) 1/1; (●) 1/2.

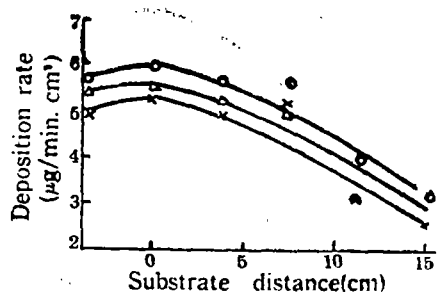


Fig 6. VTMS/H₂: (Δ) 1/1,
(○) 3/1, (×) 1/2.

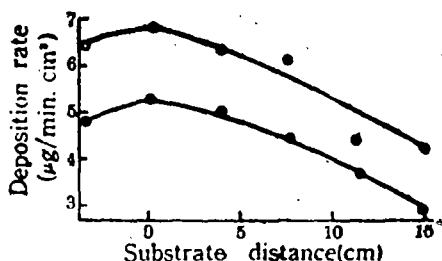


Fig 7. VTMS/N₂: (○) 1/1,
(●) 1/2.

Fig 4-7. The effect of substrate distances on deposition rates of polymer film under different VTMS/X ratios (X=Ar, He, H₂, N₂) power 80 w, polymerization time 60 min

图3列出了放电功率对聚合膜淀积速率的影响。在40—100 W之间,随着功率增大,淀积速率增大。这是因为功率增大,体系能量增大,所增加的能量主要用来引发单体,使单体充分激发,故淀积速率增大。在功率大于100 W时,随着功率增大,淀积速率减小,这可能是由于过高的功率导致了聚合物的刻蚀,故淀积速率略呈降低趋势。

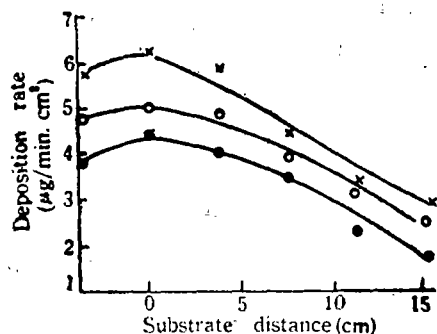


Fig 8. The effect of substrate distances on deposition rates of polymer film under different powers (w) VTMS/Ar 1/1, polymerization time 60 min
(×) 80, (○) 60, (●) 120.

2. 有等离子气体存在时的聚合规律

Ar、He、H₂、N₂(X)等离子气体对VTMS淀积速率的影响分别示于图4—7。当VTMS/X比增加时,淀积速率呈增大的趋势,VTMS/X比的减小引起体系内单体浓度的降低,导致淀积速率减小。另外,与相同条件下,无等离子气体存在时单体的聚合相比,有等离子体存在时的淀积速率比无等离子气体存在时的淀积速率大,这表明等离子气体的存在对引发单体有利。

在VTMS/Ar为1/1,不同功率条件下基片距离对聚合膜淀积速率的影响示于图8。从图看出,在单体入口处,淀积速率最大。这是因为在单体入口处,单体浓度最大,体系能量也较大,故淀积速率出现最大值。在逆单体气流方向,随着基片距离增加,淀积速率增大,这是由于单体入口处离热极较近,在此之间能量差别不大,而随着距离增大,单体浓度逐渐增大,故淀积速率呈上升趋势。在顺单体气流方向,随着基片距离的增加,淀积速率降低,这是由于随着基片距离的增大,体系能量和单体浓度都迅速降低,所以淀积速率降低很快。

3. RCC方法的运用

RCC设计是一种统计方法。运用这种设计可判断不同实验参数对反应动力学结果的影响,并且还可确定参数的优化数值。

在RCC设计里,按照其标准所选择的参数点的标准误差是相同的,设 y 为实验结果, x 为所选参数, b 为回归系数,对于 k 个变量有如下关系:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i < j} b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j \tag{1}$$

如变量为两个，则：

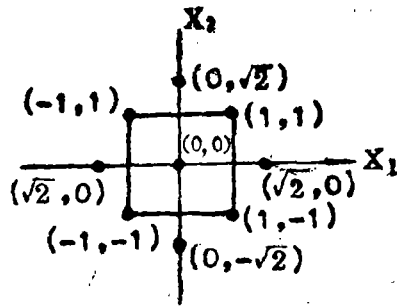
$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \tag{2}$$

对于两个变量来说，RCC 设计是由在 x_1 、 x_2 平面里围绕中心的一些等同实验点再加上在中心的几组实验点所确定，这些实验点决定了 y 的精度。对于不同变量标准两个参数可看作是等同轴。实验点包括以下三个方面：园周上 4 个点，另外 4 个点形成中心混合，中心 5 个点，因此最少需 13 个实验数据。

本文设 y 为淀积速率， x_1 为功率， x_2 为压力，选择标准列于表 1，淀积速率列于表 2。

Tab 1. Level of experimental variables for RCC analysis

Level	Power(w)	Pressure (Pa)
$-\sqrt{2}$	40	2.7
- 1	60	4.0
0	80	5.3
+ 1	100	6.7
$+\sqrt{2}$	120	8.0



根据表 2，计算得回归系数：

$$b_0 = 4.9984$$

$$b_1 = 0.5903$$

$$b_2 = 0.6513$$

$$b_{11} = -0.4282$$

$$b_{22} = -0.5296$$

$$b_{12} = -0.5534$$

因此可写出如下方程：

$$y = 4.9984 + 0.5903 x_1 + 0.6513 x_2 - 0.4282 x_1^2 - 0.5296 x_2^2 - 0.5534 x_1 x_2 \tag{3}$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0, \quad x_1 = 90(W)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0, \quad x_2 = 5.9(Pa)$$

显然，从方程可得出如下结论：

(1) 在 $W = 90 W$ ， $P = 5.9 Pa$ 时 VTMS 淀积速率最大；

(2) 从 (3) 式可看出，在本实验条件下功率和压力两因素对淀积速率的影响程度差别不大，它们皆为主要反应参数，在反应过程中皆需考虑。

4. 结构

PPVTMS 和以 Ar、He、H₂、N₂ 为等离子气体制备的 PPVTMS 的 IR 谱示于图 9。一般认

Tab 2. Deposition rates at various levels

$X_1(W)$	$X_2(Pa)$	$y(\mu g/min. cm^2)$
- 1	- 1	2.8054
1	- 1	4.4480
- 1	1	4.5867
1	1	4.0160
$-\sqrt{2}$	0	2.9280
$\sqrt{2}$	0	5.5094
0	$-\sqrt{2}$	2.6507
0	$\sqrt{2}$	5.3814
0	0	4.1440
0	0	6.2027
0	0	4.9814
0	0	3.1894
0	0	6.4747

为: 3440 cm^{-1} (OH), 2940 cm^{-1} (CH_3), 2890 cm^{-1} (CH), 2860 cm^{-1} (烷烃), 2100 cm^{-1} (SiH), 1710 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1635 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1455 cm^{-1} (CH_2), 1410 , 1370 , 1250 cm^{-1} (CH_3), 1040 cm^{-1} (siosi 或 sio C), 835 cm^{-1} (SiCH_3) 其中 3440 cm^{-1} 吸收峰是由 KBr 压片吸水造成, 1710 、 1040 cm^{-1} 吸收峰很可能是由于反应体系中残存的氧参与反应或聚合物被取出时表面自由基俘获空气中的氧而产生。在 VTMS/Ar、VTMS/He 和 VTMS/ H_2 反应体系制备的聚合物 IR 谱与 PPVTMS IR 谱很相似。说明 Ar、He 惰性气体的加入, 并不影响聚合物结构, H_2 虽是反应性等离子气体, 但由于反应生成碳氢基团, 同原有的基团吸收峰重叠, 所以结构变化不明显。在 VTMS/ N_2 反应体系制备的聚合物的 IR 谱中, 2100 cm^{-1} 吸收峰强度减弱, 1710 cm^{-1} 吸收峰变得不明显, 1635 cm^{-1} 吸收峰有所加强, 与 N-H、C=C 吸收有关, 说明 N_2 参加了反应, 少量 N 的嵌入导致聚合物结构微小变化。

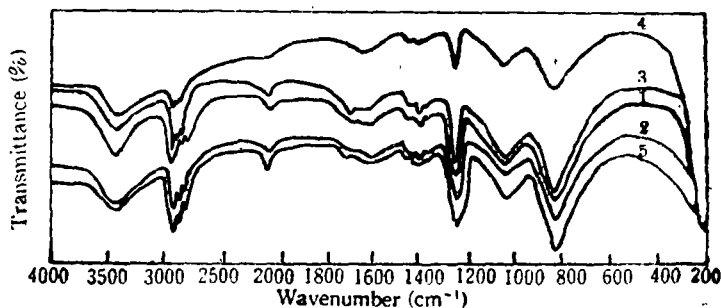


Fig 9. IR spectra of PPVTMS and PPVTMS prepared from Ar, He, H_2 , N_2 plasma gases
1. Ar; 2. He; 3. H_2 ; 4. N_2 ; 5. PPVTMS

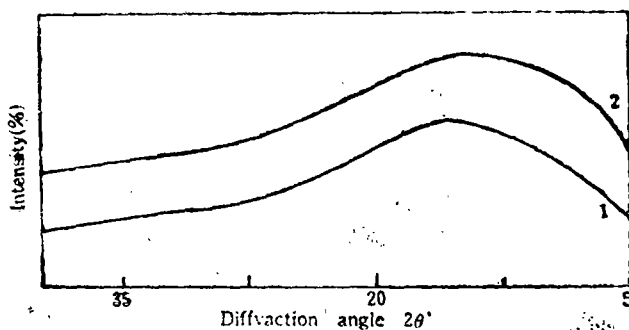


Fig 10. X-ray diffraction figure of PPVTMS and polymer prepared from VTMS/ N_2 system
1. PPVTMS; 2. PP(VTMS/ N_2)

PPVTMS 和在 VTMS/ N_2 反应体系中制备的聚合物的 X 射线粉末衍射谱示于图 10。从图看出, 谱皆显示了弥散性, 表明 PPVTMS 和 PP(VTMS/ N_2) 皆为非晶聚合物。

以 Ar、 N_2 为等离子气体制备的聚合物的元素分析结果示于表 3。从表 3 可看出, 聚合物中有氧的嵌入, 这和 IR 谱结果相符。另外, 还可看出, 随着等离子气体浓度的增加, 碳和氢的相对含量降低, 硅的相对含量增加, 表明等离子气体的存在对聚合物组成有较大的影响, 反应过程中有小分子量的烃类化合物生成并不断被抽出。

Tab 3. The elemental composition of polymer prepared from different gas ratios

Ratio		C	H	Si	O	N	Empirical formula
VTMS/Ar	3/1	50.00	8.29	26.8	14.91	—	$C_{4.17}H_{8.29}Si_{0.96}O_{0.93}$
	1/1	49.18	8.16	27.3	15.36	—	$C_{4.10}H_{8.16}Si_{0.98}O_{0.96}$
	1/2	46.62	8.01	30.6	14.77	—	$C_{3.89}H_{8.01}Si_{1.09}O_{0.92}$
VTMS/N ₂	1/1	51.62	8.56	19.7	18.63	1.49	$C_{4.30}H_{8.56}N_{0.11}Si_{0.70}O_{1.16}$
	1/2	45.30	7.94	23.7	13.55	9.51	$C_{3.76}H_{7.94}N_{0.68}Si_{0.85}O_{0.85}$

参 考 文 献

- [1] G. M. Cox and W. C. Cochran "Experimental Designs", 2nd Ed. Wiley, N. Y. 1966.
 [2] P. K. Tien, S. Riva-Senseverion, R. J. Martin and G. Smolinsky, Appl. Phys. Lett., 24, 547 (1974).
 [3] M. Maisonneuve, Y. Segui and A. Bui, Thin Solid Films, 33, 35(1976).
 [4] D. Brosset, A. Bui and Y. Segui, Appl. Phys. Lett., 33, 87 (1978).
 [5] M. Akik, Y. Segui and A. Bui, J. Appl. Phys., 51, 5055(1980).
 [6] 王世才, 陈 捷, 卢丽珍, 王凤德, 辐射研究与辐射工艺学报, 5(1), 27 (1987).

(稿件收到日期: 1988年8月8日)

THE PLASMA POLYMERIZATION LAWS AND STRUCTURE CHARACTER OF VINYLTRIMETHYLSILANE*

Yan Wenge and Chen Jie

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT The plasma polymerization of vinyltrimethylsilane (VTMS) was carried out in a capacitively coupled tubular reactor with external electrodes. The polymerization laws were concluded when plasma gases existed or not, and Rotatable Center Composite (RCC) way was used to optimize experimental data. The structure of polymer was characterized with IR, X-ray and elemental analysis.

KEY WORDS Plasma polymerization, Vinyltrimethylsilane, RCC, IR, Character

*A Project Supported by National Nature Science Foundation of China