

聚甲基硅氧烷纳米多孔薄膜的微孔结构分析

高芳亮¹ 李生英¹ 陈宏基¹ 吴忠华² 李志宏²

1. 暨南大学理工学院材料科学与工程系 广州 510632

2. 中国科学院高能物理研究所同步辐射国家实验室 北京 100049

摘要 用旋涂工艺和致孔法制备了一组聚甲基硅氧烷纳米多孔薄膜,用红外吸收光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)对其进行表征,用同步辐射光源进行小角 X 射线散射测试,在掠入射模式(GISAXS)下进行微孔结构分析。结果表明,聚甲基硅氧烷前驱体与致孔剂具有良好的相容性;薄膜的小角散射曲线均不遵守 Porod 定理、形成正偏离;所有纳米多孔薄膜具备孔分形特征;薄膜基体与孔结构之间存在微电子密度起伏,且薄膜孔径小于 3 nm。

关键词 有机高分子材料,聚甲基硅氧烷,掠入射小角 X 射线散射,纳米多孔薄膜,孔结构

分类号 TB324

文章编号 1005-3093(2012)01-0068-05

Pore Structural Analysis on Poly(Methyl)silsesquioxane Porous Thin Films by Synchrotron Radiation Small Angle X-ray Scattering

GAO Fangliang¹ LI Shengying¹ CHEN Hongji^{1*} WU Zhonghua² LI Zhihong²

1. Department of Material Science & Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632

2. Beijing Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Manuscript received January 10, 2011; in revised form November 13, 2011.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(020)85221362, E-mail:thjchen@jnu.edu.cn

ABSTRACT A group of poly(methyl)silsesquioxane nanoporous thin films were prepared by pore-generating and spin-coating processes. The nanoporous thin films were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analyzer (TGA). And their scattering profiles and scattering intensities of the group of samples with different porosity were obtained by small angle X-ray scattering (SAXS) in grazing incidence (GISAXS) mode. The results show that there is a good compatibility between the poly(methyl)silsesquioxane precursor and porogen. The films exhibit pore fractal characteristics with disagreement with Porod's law and give out positive deviation, and the micro-density fluctuations between film substrate and pore structure existed in the system, having a maximum 3 nm of pore radius for the group of poly(methyl)silsesquioxane nanoporous thin films.

KEY WORDS organic polymer materials, poly(methyl)silsesquioxane, grazing-incidence small angle x-ray scattering, nanoporous thin film, pore structure

聚甲基硅氧烷 (PMSSQ) 是一类较为特殊的硅氧烷,具有很好的耐热性、优良的机械性质和具有较低的介电常数,是大规模集成电路中理想的低介电常数薄膜材料^[1,2]。但是,经过 450 °C 固化处理后的聚甲基硅氧烷薄膜介电常数只能达到 2.8 左右,不能满足未来集成电路互连材料低介电常数 ($k \leq 2.5$) 或超低介电常数 ($k \leq 2.0$) 的要求^[3]。在聚甲基硅氧烷薄膜中引入孔洞(空气的介电常数是 1),可制备出具有超

低介电常数的薄膜材料^[2]。将致孔剂引入前驱体有两种方法:一是将致孔剂直接分散在溶液中,此类致孔剂有嵌段共聚物、表面活性剂和有机纳米微球;二是将牺牲粒子通过化学键接枝到聚合物网络中,以控制薄膜中孔洞的分布^[1,2]。

K.Xi, 胡一帆等^[3,4]制备出低介电常数 PMSSQ 薄膜,并用红外吸收光谱、热重、原子力显微镜、扫描电子显微镜等手段进行了表征。但是,原子力显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等表征手段的探测范围有限,难以提供薄膜中尺寸较小、结构较复杂的微孔分析的准确信息。Levine 等^[5]首先使用小

角 X 射线散射的掠入射模式 (GISAXS) 分析薄膜材料的形貌, 由于其探测范围较大, 能够提供准确而有效的薄膜表面的结构信息。本文在文献 [6,7] 工作的基础上制备聚甲基硅氧烷纳米多孔薄膜, 用红外吸收光谱 (FT-IR), 热重分析 (TGA) 对其进行表征; 并采用同步辐射小角 X 射线散射掠入射模式分析薄膜的微孔, 对孔结构进行分形分析。

1 实验方法

按照配比称取聚甲基硅氧烷 (实验室合成) 和致孔剂 (聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯, Tween-20) 加入到 4-甲基-2-戊酮 (国产 AR 级, 使用前蒸馏) 中, 其中致孔剂的含量分别为聚甲基硅氧烷和致孔剂总质量的 0%、5%、15%、25%、35%, 常温搅拌直至完全溶解。将过滤后的旋涂液滴加于硅片 (100 取向) 上, 在 KW-4A 型匀胶机上先以 500 r/min 转动 10 s, 接着以 3000 r/min 转动 30 s 涂成薄膜。薄膜经过 60 °C、250 °C、350 °C、450 °C 多步固化后, 缓慢降至室温, 得到致密的多孔薄膜。将 5 种致孔剂含量的多孔薄膜分别标记为 A0、A1、A2、A3、A4。

用 EQIOMOX-55 型傅立叶变换红外光谱仪 (德国 BRUKER 公司) 测量 FT-IR 谱 (摄谱范围 400–4000 cm^{-1}); 用 ZRY-2P 型热重分析仪 (上海仪器公司) 在空气气氛中进行 TGA 测试, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 50–700 °C; 在中科院北京高能物理所 BSRF 小角散射站进行样品的 GISAXS 测试, 采用 1W2A 光束线, 储存环电子能量为 2.5 GeV, 平均束流强度为 60 mA, 长狭缝准直系统, 入射 X 射线波长 0.153 nm, 同步辐射光束经聚焦、单色化及准直后照射在样品上, 通过二维成像板 IP (image plate) 面探测器 (型号为 MARCCD) 测量散射光强度随散射角度的变化, 样品与探测器的距离为 5.2 m, 散射强度扣除空气散射和吸收校正 [8], 考虑到入射 X 光强的变化, 进行归一化处理, 从而得到样品本身的小角散射数据。

2 结果与讨论

2.1 红外吸收光谱

对比图 1 中红外光谱可见: (a) 谱图中 1300–1800 cm^{-1} 处有少量致孔剂的吸收峰, 且此区域的吸收峰比较弱, 说明 A2 薄膜中还残留一些未分解的致孔剂。770 cm^{-1} 处的 Si-O-Si 键的扩展伸缩振动吸收峰、1622 cm^{-1} 处氢键缔合的羟基的变形振动吸收峰和 3429 cm^{-1} 处的氢键缔合的羟基的伸缩振动吸收峰都有所减弱, 另外, 1275 cm^{-1} 处的 Si-CH₃ 吸收峰的完全消失, 表明高温下 Si-CH₃ 的氧化分解使 Si- 失去了侧基。由于 -CH₃ 不发生化学反应, 网络结构没有遭到破坏。随着烧结的进行, 1114 cm^{-1} 处

的吸收峰逐渐减弱且向低波数方向移动以至消失, 而 1035 cm^{-1} 处的吸收峰则逐渐增强并向高波数移动最终形成 1090 cm^{-1} 处的强吸收峰, 此峰的尖锐程度和强度取决于网络结构的规整性, 网络结构越规整, 该峰越尖锐 [9]; (b) 谱图中 2980w, 2914vw 和 1410s 三吸收峰基本消失, 说明固化过程中甲基的丢失。(c) 谱图中的红外光谱特征吸收峰 2980w、2914vw 和 1410s 属于甲基; 770 cm^{-1} 和 1114 cm^{-1} 处的吸收峰强而尖锐, 而 1035 cm^{-1} 的吸收峰与 1114 cm^{-1} 吸收峰相比则相对较弱。1035 cm^{-1} 的吸收峰应归属于聚甲基硅氧烷梯形结构中的 Si-O-Si 四元骨架伸缩振动, 而 1114 cm^{-1} 处的强吸收峰应归属于聚甲基硅氧烷笼形结构中的 Si-O-Si 四元骨架伸缩振动 [2,4,9]。

2.2 热重分析

从图 2 可见: 曲线 (c) 在 50 °C 左右开始分解, 在 200 °C 时质量损失为 5.6%, 随着温度的升高, 质量损失开始急速加剧, 到 400 °C 时质量损失达到 80%;

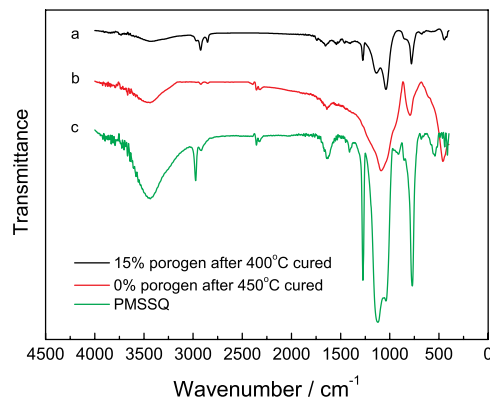


图 1 经过 400 °C 固化的 A2 薄膜、450 °C 固化的 A0 薄膜及未固化处理的聚甲基硅氧烷红外吸收光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of the film of sample A2 after 400 °C cured (a), sample A0 after 450 °C cured (b) and PMSSQ (c)

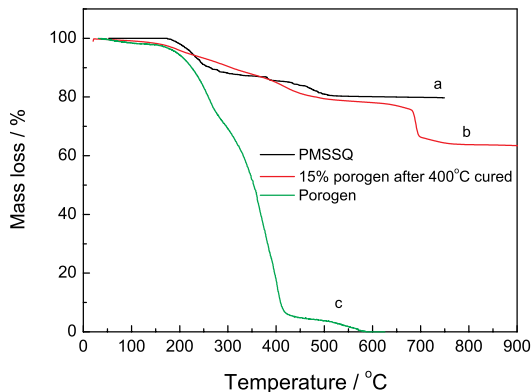


图 2 聚甲基硅氧烷、经过 400 °C 固化后 A2 薄膜以及致孔剂的热重曲线图

Fig.2 TGA curves of PMSSQ (a), the film A2 after 400 °C cured (b) and porogen (c)

而随后质量损失开始减少,到 600 °C 左右完全分解掉。(a) 曲线在 190 °C 开始质量损失,250 °C 质量损失率为 9.20%,450 °C 质量损失率约为 15%,500 °C 质量损失为 19%,此后一直到了 700 °C 仍然保持质量损失在 19% 左右。从中可以得知,用聚甲基硅氧烷制备的薄膜完全可以在 450 °C 条件下进行固化。聚甲基硅氧烷具有较好的耐热性质,一方面是由于硅氧烷具有较高的键能 (422.5 kJ/mol),在高温下难以断裂;另一方面主要是由于双链 Si-O-Si 键大大提高了主链的热裂解性能。

整个热分解过程分两步。第一步的质量损失发生在 180–317 °C 范围,是甲基基团的断裂所致;第二步的质量损失发生在 317–500 °C 范围,这主要是聚甲基硅氧烷最终由笼形结构转变成规整的网络结构和小部分的网络结构开始分解所致。从红外光谱图上也看出,薄膜固化后,不是所有的 Si-CH₃ 吸收峰都完全消失。聚甲基硅氧烷的热失重不超过甲基在预聚体中所占的比例 (约 21%)。这与文献 [2] 报道的结果一致。

2.3 薄膜的掠入射小角 X 射线散射分析

图 3 的上图为掠入射小角 X 射线散射几何示意图,下图为在入射角 $\alpha_i=0.2^\circ$ 条件下得到的二维掠入射小角 X 射线散射图。从图 3 可见,所有样品的散射强度沿着 q_y 轴方向出现了带状散射花样,且随着致孔剂载入量的增加,沿 q_y 轴方向的带状散射花样增

强,说明致孔剂的载入量影响了薄膜的孔结构,导致小角散射花样发生变化。

Porod 方程^[10]描述高散射矢量区域的界面情况,对于具有明锐界面的严格的两相体系,即散射遵守 Porod 定理的体系,在散射角较大的散射曲线尾部,其散射强度 $I(q)$ 与 q^3 乘积趋于一个常数

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \{ \ln[q^3 I(q)] \} = \ln K_p \quad (1)$$

其中 q 为散射矢量, K_p 是 Porod 常数。根据 Porod 定理,对所测得样品的 GISAXS 散射强度进行 $\ln[q^3 I(q)]-q^2$ 变换,如图 4 所示。

图 4 表明: $q^3 I(q)$ 值随 q^2 的增大而增加,且曲线在高角度区的斜率在 0.45–1.13 范围,显示出对 Porod 定理的正偏离^[11]。由于散射曲线 Porod 正偏离所反映的本质并非散射体孔本身的特征,而是反映基体微结构的不均匀性(即基体存在一定尺寸的微密度起伏,尤其是表现在高角度区域),而小角散射曲线 Porod 负偏离的原因比较复杂,如:两相间界面模糊、散射体的小尺寸效应、量子尺寸效应和表面效应等。由此可将所制备的聚硅氧烷基纳米多孔薄膜在高角度区域的正偏离归结为一定尺寸的微密度起伏。这种密度不均匀区可能是由于在 450 °C 固化的聚甲基硅氧烷薄膜中存在由笼形结构转变成规整的网络结构和小部分的网络结构的中间体,其中一些未形成网状结构的 Si-OCH₃ 与 Si-OH 基团存在负电中心,引

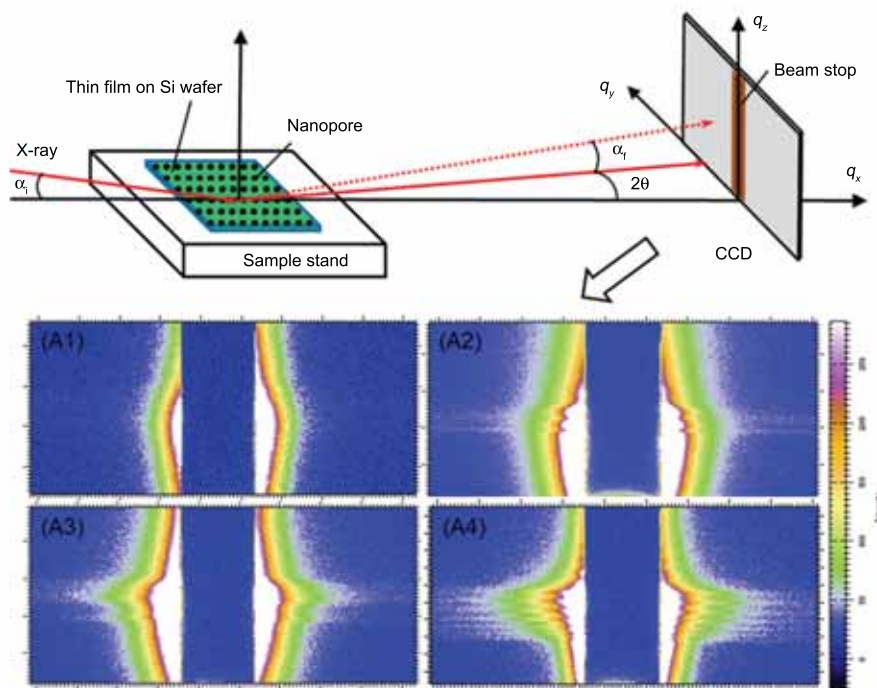


图 3 纳米聚甲基硅氧烷多孔薄膜的二维掠入射小角 X 射线散射图

Fig.3 2D GISAXS pattern of nanoporous PMSSQ thin films

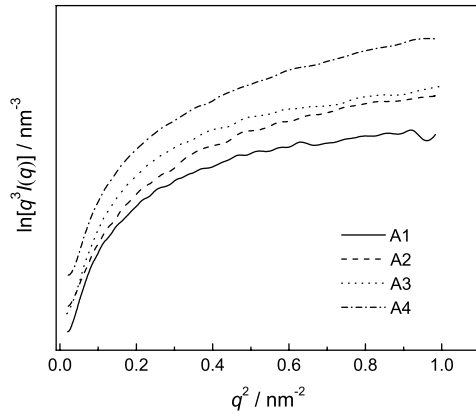


图 4 纳米多孔薄膜的 Porod 曲线

Fig.4 Porod's curves of nanoporous thin films

起电子云畸变所致^[4]。考虑到多孔体系 Porod 正偏离会造成散射体(孔)的散射失真,在解析样品中孔结构信息时,为了得到纯净孔散射曲线,进行了小角散射曲线的正偏离校正^[11]。

使用对数正态分布理论^[12]计算薄膜的孔径:假定薄膜中孔形为圆孔,且孔径分布是连续的,可用对数正态分布理论来进行统计。其孔径分布遵从

$$P(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi r \ln \sigma}} \exp\left[-\left(\frac{\ln r - \ln \mu}{\sqrt{2 \ln \sigma}}\right)^2\right] \quad (2)$$

式中 r 为孔径大小, μ 为孔径分布的几何平均值, σ 为孔径分布的几何标准偏差,计算结果见表 1。

图 5 给出了采用对数正态分布理论对正偏离校正后的小角散射曲线计算所得的孔半径分布。从图 5 可以看出,平均孔径随致孔剂添加量的增大而增加。计算所得 σ 值均大于 1,且接近于 1(表 1),表明孔径分布图拟合的准确度较高。A2 薄膜(致孔剂的质量分数为 5%)的平均孔径为 0.93 nm,当致孔剂的质量分数增加到 35%(A4 薄膜),平均孔径增加到 2.86 nm。A1、A2 样品孔径分布曲线的半峰宽较小,而 A4 薄膜孔径分布曲线半峰宽较大。这表明,随着致孔剂质量比的增加,致孔剂在旋涂液发生团聚,不能均匀分布在旋涂液中,含有团聚致孔剂的旋涂液在

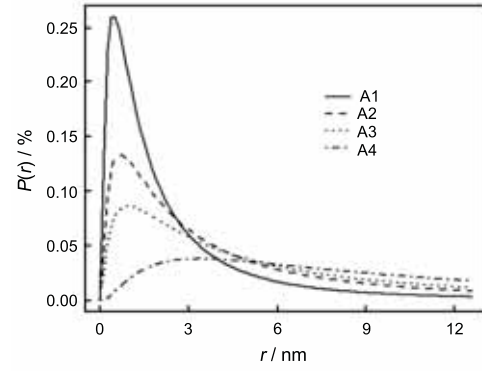


图 5 纳米多孔薄膜的孔半径和对数正态分布

Fig.5 Pore radius distribution and log-normal distribution of nanoporous thin films

硅片上旋涂和焙烧固化,致孔剂分解后形成孔洞。因致孔剂团聚的程度各异,所制备的薄膜出现较宽的孔径分布。同样,回转半径(R_g)^[13]也随着致孔剂质量比的增加而增大(表 1)。

分形体系的小角 X 射线散射结果通常在散射曲线的 Porod 区域或过渡区呈现指数变化^[14]:

$$q^{-1}I(q) = I_0 q^{-\alpha} \quad (3)$$

其中 I_0 为常数, α 介于 0-4 之间。 $0 < \alpha < 3$ 表明散射体有质量分形或孔分形的存在,分形维数 $D_m/D_p = \alpha$; 当 $3 < \alpha < 4$ 时,散射体为表面分形,分形维数 $D_s = 6 - \alpha$ 。作 $\ln[I(q)] - \ln q$ 曲线,取斜率值为 $-\alpha$,从而可定散射体分形维数。所得的小角散射曲线经 Porod 正偏离校正及 $\ln[I(q)] - \ln q$ 变换后,得到的分形曲线如图 6 所示。由图 6 可见, A1-A3 样品曲线都存在两个线性区域(分别对应 q_{low} 、 q_{high} 区域), $\ln[I(q)] - \ln q$ 曲线的线性关系证明所测样品具有分形特征。通过最小二乘法计算斜率,根据分形理论和其斜率初步判断分形的类别,从而得出其分形维数值,结果如表 1 所示。根据文献^[15],所测样品具有孔分形和表面分形,表明样品中具有一定分形维数的粗糙表面和孔分形微孔的存在。从图 6 可见, A1、A2 在低 q 区出现一段斜率较大($\alpha > 4$)线性关系的直线,没有分形特

表 1 多孔薄膜的孔结构参数

Table 1 Pore structural parameters of the porous thin films

Thin film sample	Porod's law	R_g/nm	μ/nm	σ	Fractal dimension (q_{low}/q_{high})	Fractal structure
A1	positive deviation	1.02	0.93	1.11	-/1.55	pore fractal
A2	positive deviation	2.27	1.65	1.23	-/1.48	pore fractal
A3	positive deviation	2.69	2.11	1.28	2.34/1.29	surface fractal pore fractal
A4	positive deviation	2.76	2.86	1.07	2.64	pore fractal

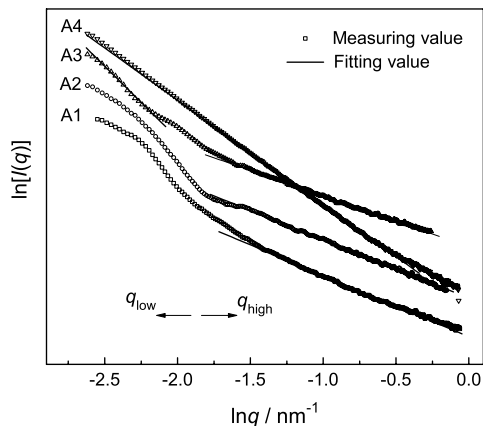


图6 样品的 $\ln[I(q)]-\ln q$ 曲线
Fig.6 $\ln[I(q)]-\ln q$ curves of samples

征。分析其原因,硅氧烷基材料本征多孔,在散射强度进行扣除背景、扣除空气散射和吸收校正处理后,所得到的散射曲线信息不仅包含致孔剂孔洞信息,同时包含基体材料本征孔隙的信息;而在高 q 区表现为孔分形特征,根据分形维数值 D_p 判断,因为样品 A1、A2 的孔分布比较规则。

A3 在低 q 区较小范围内呈现出表面分形 ($3 < \alpha < 4$); 在高 q 区,表现为孔分形,其分形维数 D_p 为 1.29。A3 样品分形类型表现为双分形—表面分形以及孔分形,是致孔剂在旋涂液内发生团聚、薄膜厚度不均匀造成的。从表 1 可看出, A1-A4 分形类型在高 q 区域均表现为孔分形特征,随着致孔剂载入量的增大,分形结构范围尺度变大,且致孔剂的载入量没有改变孔结构的分形特征。本文制备的纳米多孔薄膜孔表面光滑、平整,且孔结构的粗糙度随着致孔剂的含量而有所变化,随着致孔剂载入量的增加,粗糙度有所增大,孔分布越不规则。当致孔剂含量过高时,致孔剂在旋涂液内发生团聚而未完全分散,致孔剂纳米小颗粒附着在薄膜表面,使粗糙度升高。而致孔剂含量越高,孔隙率越大,孔就越发达,因此孔分形维数就越高,且在高 q 区均表现为孔分形。

3 结 论

1. 用旋涂工艺和致孔法在聚甲基硅氧烷先驱体中添加不同质量比致孔剂 Tween-20, 致孔剂在烧结固化过程中逐渐分解, 制备出纳米多孔聚甲基硅氧烷薄膜。

2. 纳米多孔聚甲基硅氧烷薄膜样品的微孔结构不遵守 Porod 定理, 出现正偏离, 在基体上存在一定尺寸的微密度起伏。随着致孔剂含量的增加, 孔结构的分形类型均表现为孔分形, 致孔剂团聚导致孔结构的复杂化: 光滑度和平整度降低, 即孔结构粗糙度有

所升高。使用同步辐射小角 X 射线散射技术, 可深层次地认识和分析多孔薄膜的微孔结构。

参 考 文 献

- 1 R.H.Baney, Maki Itoh, A.Sakakibara, T.Suzuki, Silsesquioxanes, Chem. Rev., **95**(5), 1409(1995)
- 2 K.Maex, M.R.Baklanov, D.Shamiryan, F.Iacopi, S.H.Brongersma, Z.S.Yanovitskaya, Low dielectric constant materials for microelectronics, J. Appl. Phys., **93**(11), 8793(2003)
- 3 K.Xi, H.He, D.Xu, R.Ge, Z.Meng, X.Jia, X.Yu, Ultra low dielectric constant polysilsesquioxane films using $T_8(\text{Me}_4\text{NO})_8$ as porogen, Thin Solid Films, **518**(17), 4768(2010)
- 4 HU Yifan, ZHANG Ying, FU Danrong, The preparation and characterization of porous low dielectric constant oligomeric-MSSQ film, Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), **36**(2), 104(2008)
(胡一帆, 章 瑛, 付丹蓉, 低介电常数甲基倍半硅氧烷多孔膜的制备及表征, 华中科技大学学报(自然科学版), **36**(2), 104(2008))
- 5 J.R.Levine, J.B.Cohen, Y.W.Chung, P.Georgopoulos, Grazing-incidence small-angle X-ray scattering: new tool for studying thin film growth, J. Appl. Cryst., **22**(6), 528(1989)
- 6 H.J.Chen, S.Y.Li, X.J.Liu, R.P.Li, D.Smilgies, Z.H.Wu, Z.H.Li, Evaluation on pore structures of organosilicate thin films by grazing incidence small-angle X-ray scattering, J. Phys. Chem. B, **113**(38), 12623(2009)
- 7 H.J.Chen, M.Fu, Core-shell-shaped organic-inorganic hybrid as pore generator for imprinting nanopores in organosilicate dielectric films, Macromolecules, **40**(6), 2079(2007)
- 8 C.Meng, Background correction of the SAXS intensities scattered by semicrystalline materials, J. Appl. Cryst., **25**(5), 646(1992)
- 9 X.S.Zhang, S.M.Chen, L.H.Shi, Studies on regularity of poly phenylsilsesquioxane chains, Chinese Journal of Polymer Science, **5**(2), 162(1987)
- 10 G.Porod, Die rontgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen, Kolloid Z., **124**(2), 83(1951)
- 11 LI Zhihong, ZHAO Junping, WU Dong, SUN Yuhan, WANG Jun, LIU Yi, SHENG Wenjun, DONG Baozhong, A positive deviation from Porod's law in SAXS of porous ZrO_2 xerogels, Acta Chimica Sinica, **58**(9), 1147(2000)
(李志宏, 赵军平, 吴 东, 孙予罕, 王 俊, 柳 义, 生文君, 董宝中, 小角 X 射线散射中 Porod 正偏离的校正, 化学学报, **58**(9), 1147(2000))
- 12 G.Walter, R.Kranold, T.Gerber, J.Baldrian, M.Steinhardt, Particle size distribution from small-angle X-ray scattering data, J. Appl. Cryst., **18**(4), 205(1985)
- 13 A.Guinier, G Fournet, *Small-angle Scattering of X-rays*, (New York, John Wiley and Sons, Inc, 1955) p.24
- 14 K.D.Keefer, D.W.Schaefer, Growth of fractally rough colloids, Phys. Rev. Lett., **56**(22), 2376(1986)
- 15 P.J.McMahon, S. D. Moss, Derivation of infinite-slit-smearred small-angle scattering from porous surface and porous mass fractals, J. Appl. Cryst., **32**(5), 956(1999)