



知识介绍

以L-B法制造超薄耐热聚合物薄膜的新发展

刘承俊

(上海市合成树脂研究所, 上海, 200233)

摘要 近年来随着微电子工业的发展, 要求发展超薄耐热聚合物薄膜, 尤其是聚酰亚胺(PI)超薄薄膜。L-B法能制造超薄PI薄膜。本文叙述了L-B法的发展, 并介绍了PI耐热聚合物的制法。

关键词 L-B法、超薄薄膜、耐热聚合物

1 前言

超薄耐热聚合物薄膜适合用作绝缘膜、液晶取向膜、抗蚀剂功能膜、半导体的层间绝缘膜、信号敏感膜、导电性薄膜、压电热电性膜、光储存记录膜等^[1], 以L-B法可以制造上述薄膜。因而, L-B法制造超薄耐热聚合物薄膜正在迅速发展。本文除介绍L-B法的发展外, 主要论述超薄耐热性聚酰亚胺(PI)薄膜和其它超薄耐热性聚合物薄膜。

2 L-B法的发展

L-B法是在1930年由 Langmuir-Blodgett 发明的一种新的制膜方法。它由 3 个基本操作过程组成, ①把具有烷基的疏水部分和具有羧基的亲水部分组成的两性分子溶解于有机溶剂中, 取一定量溶液滴在水面上, 亲水基与水接触, 疏水基远离水面, 这样形成取向整齐的单分子层膜; ②以表面压力压缩单分子膜; ③在固定表面压力下转移单分子层膜到基板上, 累积的单分子层膜, 称为L-B膜。它具有 4 个显著的特征, ①膜特别薄, 可达到数纳米; ②能准确控制膜的厚度; ③膜内的分子可以取向; ④可以制造大面积的薄膜。基于以上的特点, L-B法正在得到越来越广泛的注意。1989年4月24~29在日本召开了第4次L-B法制薄膜的国际会议, 总结了过去发表的专利^[2], 1985年为

101件, 1986年119件, 1987年189件, 1988年还在继续增长。目前L-B膜大多数用于改进大规模集成电路的功能元件。随着微电子工业的发展, 将对耐热性聚合物超薄薄膜提出更高要求。

过去制备的L-B膜, 耐热性和强度较低, 不能适用于电子工业。1960年由H. Kahn改进, 将具有亲水和疏水基团的高分子化合物在水面上展开为单分子膜后, 垂直于基板制造上下累积膜, 称为垂直浸渍法, 在基板水平面上制备单分子膜, 称为水平附着法。这种方法, 存在着累积操作烦杂、花费时间长、膜内的分子取向性差的缺点。在单分子膜的压缩过程和在基板上的累积过程中, 膜是否能累积, 取决于表面压和累积速度的大小。单分子膜的流动性, 以及L-B法累积在水面上的单分子膜保持在水面上的分子排列, 是制造L-B膜, 形成高性能高分子膜的最重要的环节。H. Kahn改进了过去的制造装置, 但还存在着流动性差, 膜难于



刘承俊 高级工程师。四川省成都人。68岁, 1947年毕业于四川大学化学系。50年代从事染料中间体、有机合成、高能燃料等科研工作。60年代从事科技情报工作, 曾参加化工部新型材料三五规划工作。80年代在各种刊物上发表论文20~

30篇, 并有4本译著出版。

积累的困难。

为了改善过去装置的缺点,1987年宫田教授提出了新的L-B膜制法的装置^[3]。

这种装置和过去H. Kahn的装置区别在于:①槽的内宽和固体基板的宽相等,可防止单分子膜向装置槽的基板蔓延;②可动隔板的两端安装有线移动隔板联结滑车,可将两侧的移动壁和可动隔板以同样的速度转动,因此壁和水面上的单分子膜之间不产生摩擦,不会扰乱水面上单分子膜的排列,使之累积在固体的基板上。

宫田教授通过这种装置,观察水面上的单分子膜的性质,归纳本制法的特征如下。

(1) 由于在两侧面采用移动壁,在水面上展开的单分子膜产生压缩时,防止了由过去的固定壁和由压缩移动的单分子膜之间的摩擦而产生的膜的破坏和不均匀的分子排列。

(2) 由于两侧移动壁之间的宽和基板宽一样,解决了在累积时产生膜的不均匀分子排列等问题,同时排除了对累积速度的依赖性,另外扩大了可用L-B法制膜的物质。

(3) 用过去的方法不可能在含有硬脂酸3份金属盐 La^{3+} 的水面上制膜,而用本制膜法,可以得到重复性良好,保持均匀分子排列,无应力的单分子累积膜。

(4) 由本制膜法累积的L-B膜(硬脂酸镧盐膜)对pH有依赖性。另外用小角X衍射仪观察,确认为高度有序层结构。

以上说明,本法可制成较优良的L-B膜。

最近又发展了取向性多层单分子膜的制造装置^[4]。此新技术是施加压力于液面上的单分子膜,由宽度的移动壁向窄狭的移动壁流动,由于宽度不同产生压缩力,从而增加压缩力和流动方向的力,提高了液面上单分子膜的取向。这样在狭窄槽的基板上,可积累成具有3维规则结构的L-B膜。

取向性多层单分子膜的制造装置取决于:

(1) 移动壁的速度愈接近基板愈大,在

1次操作中,累积在基板上的L-B膜可达10层左右;

(2) 调节宽槽与接近基板窄槽间的比(拉伸比)可以控制单分子膜的取向性;

(3) 由于移动壁移动及单分子膜的流动速度,单分子膜具有均匀性,这样得到的L-B膜是具有3维规则分子排列的单分子累积膜。

可以预料,L-B法制薄膜的装置将会改进过去存在的缺点,进一步发展新的装置,更能适合超薄耐热聚合物薄膜生产的需要。

3 超薄PI薄膜的发展

过去PI薄膜厚度为0.025 mm,1979年NASA CR-157775报道了以电沉积法可制造出0.015~0.005mm的超薄PI膜。1987年通过真空蒸着法,又制得0.002~0.003mm的超薄PI薄膜,用L-B法制得0.00004mm的超薄PI薄膜,这是迄今为止的最薄的PI薄膜。

关于超薄PI薄膜的发展情况,分述于下。

3.1 NASA的超薄PI膜简介^[5]

NASA的超薄PI膜的制法,是在铝箔上浸上PI溶液,通过电沉积法,使其沉积在极光滑的铝箔上,经固化而成。

制造工艺可以分为几个步骤。首先将原料PyremI放在储槽中,然后从储槽放出PyremI,置于浅盘,于是铝面与PyremI接触。在浸渍装置中树脂涂于铝面上,浸入电沉积浴中的时间以马力系数控制。

电沉积后,润湿的PI涂层,连续送入运输带,通过循环空气烘箱,溶剂蒸发、固化。固化可以在真空下进行。

PI薄膜可以在干燥后或固化后剥开,这取决于生产状况,制得薄膜的厚度为 $10.2 \pm 5.1 \mu\text{m}$ 。

3.2 真空蒸着法制超薄PI薄膜

日本化学技术研究所开发的真空蒸着法可以合成厚度为0.002~0.003mm的超薄PI薄

膜^[6]。

在该所开发超薄PI薄膜的合成装置中,是在真空中将均苯四甲酸酐与二胺同时蒸出,以每秒数nm的速度,蒸着于玻璃、铜、铝制的基板上成膜,通过这装置制成的超薄薄膜,主要用于高性能分离膜。

ULVAC和Tokyo Institute of Technology 共同发表由新蒸发聚合法制备易粘合硅芯片的PI薄膜^[7]。可用含硅烷的胺类与含氟的酸酐制成介电率低、吸湿性低、粘合性好的超薄PI膜,克服了过去PI薄膜介电率高,粘合性低的缺点。调节在硅芯片上的PI膜厚度可达0.000 01mm。

3.3 以L-B法制超薄PI薄膜

以L-B法制PI薄膜可以分为以下3个阶段。

3.3.1 合成PI的预聚物

由于PI的预聚物酰胺酸具有亲水性,不能得到极性高的L-B膜的材料,当引入疏水性长链烷基的酯键和胺键,才能合成具有两性的聚酰胺酸预聚物(PIP)。现在将具有酯和胺键的两性的PIP制法分别叙述如下。

(a) 含酯键的PIP的制法 可将10.91 g 均苯四甲酸酐,与27.05 g 硬酯醇,在120℃,反应3小时,生成物由200ml乙醇重结晶,得到熔点为133~137℃的均苯四甲酸二硬酯^[8]。将3.79 g 均苯四甲酸二硬酯,溶解于六亚甲基磷酰胺,冷却至5℃,滴入1.19 g 磷酰氯,保持1小时,再将1.2 g 二氨基联苯醚溶于30ml,二甲基乙酰胺(DMAC),约10℃时,滴入上述反应液,在20℃反应2小时后,注入400ml乙醇,析出反应生成物,过滤,析出物在40℃干燥,得到3~4 g 淡黄色粉末。

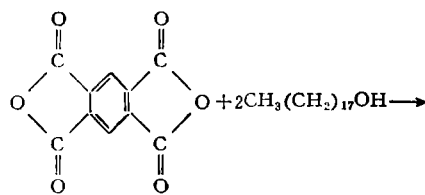
通过红外分析发现酯和醚的吸收峰。

通过TGA热重分析法在203、207、354、403、550℃有弯曲点。

通过DTA差热分析法无特殊峰存在。

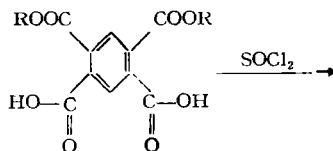
由CTPC凝胶渗透法测定,数均分子量为15 000。

上述反应式如下:

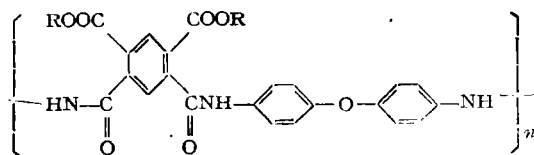
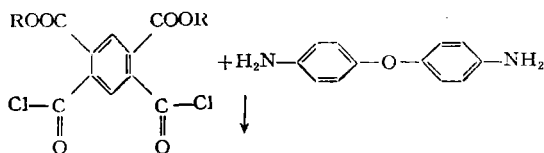
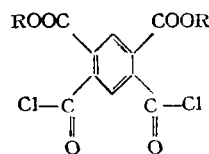


均苯四甲酸酐

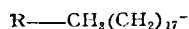
硬脂醇



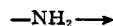
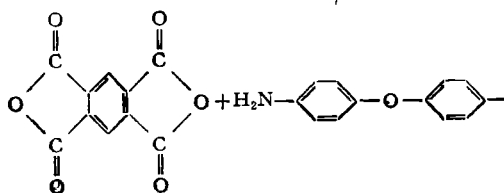
均苯四甲酸硬酯

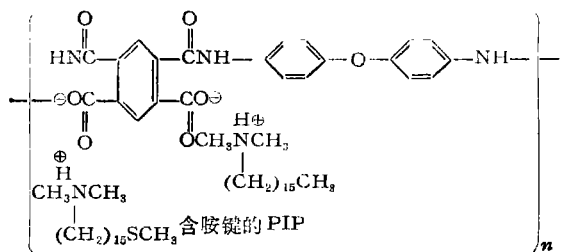
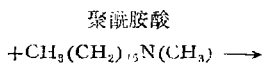
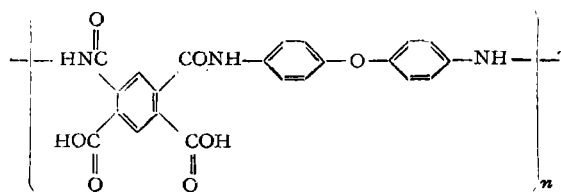


含脂键的PIP



(b) 含胺键的PIP的制法 先将2.18 g 均苯四甲酸酐溶于50ml DMAC中^[9],然后在20℃氮气下滴入含有2 g 二氨基二苯醚的30ml DMAC溶液,10分钟滴完后反应2小时,以DMAC和苯按1:1稀释,将上述反应液制成 1×10^{-3} mol/L的溶液,在此溶液中加入 2×10^{-3} mol的十八基二胺,混合即可制成。反应如下:





3.3.2 含酯、胺键的PIP的累积加热闭环反应

为了获得高度耐热性的薄膜，这个阶段特别重要。短烷基耐热性低，使用长烷基在聚酰胺酸引入疏水性基团，可提高耐热性。如果确认引起亚胺化闭环反应，这样形成的PI薄膜，即使加热到400℃也稳定，现在将上述的含酯、胺键的PIP加热闭环的情况分述于下。

(a) 将上述55.1mg含酯键的PIP溶于 $\text{CHCl}_3/\text{DMAC}=8:2$ (体积比)的25ml混合液，用作L-B膜的展开液。在蒸馏水上测定20℃表面压和每反复单元的面积的关系，在6.5nm/单元表面压迅速上升，生成良好的凝缩膜，极限面积为4.5nm/单元，衰变压为4.5Pa/cm。

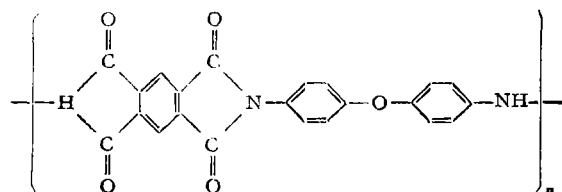
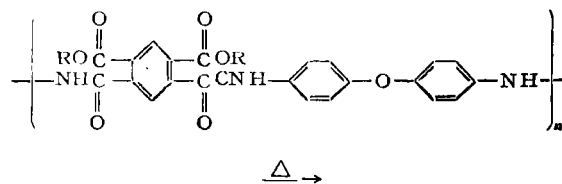
将上述溶液与同分子浓度的硬脂醇溶液混合，表面压迅速上升，衰变压约上升6Pa，可

以获得稳定性好的薄膜。

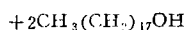
当在蒸着铅的玻璃基板上累积，不加硬酯醇，可得良好的累积膜。

上述生成物与硬酯醇按1:1累积于锗基板上，在 N_2 气下加热至400℃保持1小时，硬酯基消失，闭环，红外光谱仪观查出现 1790 cm^{-1} ， 1710 cm^{-1} 处的亚胺环吸收峰，得到耐热性好，耐化学、机械性能、电性能优良的超薄薄膜。

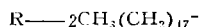
它的反应如下式：



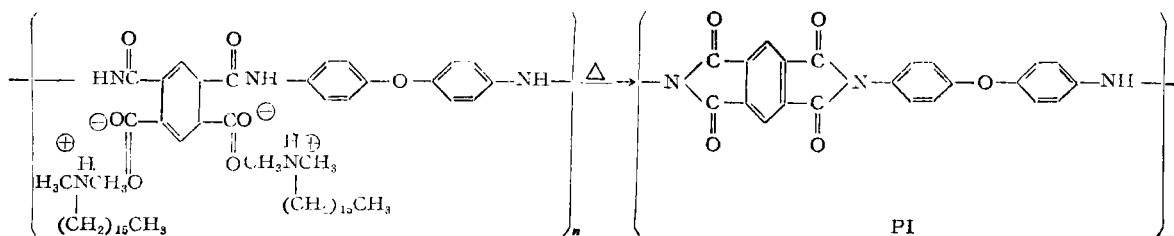
(PI)



硬酯醇

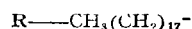


(b) 将上述含胺键的PIP，配成L-B膜的展开液，环化反应，使用固化剂，例如醋酐、吡啶等的混合物，由于亚胺化慢，只能耐热200℃。如果需加热200~400℃，可用极光，在真空中得到非常好的耐热PI膜，红外吸收峰为 1780 cm^{-1} ， 1720 cm^{-1} ，说明已完成亚胺化反应。可得到表面无裂纹，电气性能未降低，耐化学性和机械性良好的耐热超薄薄膜。反应式如下：



含胺键的PIP

PI



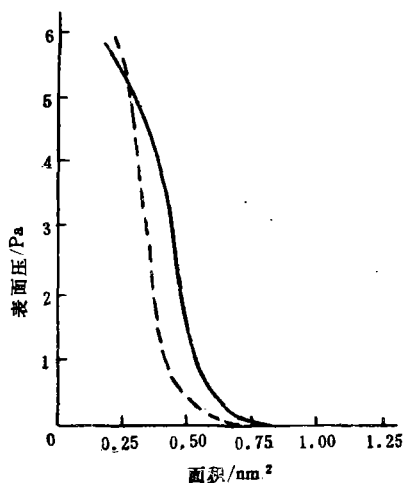


图 1 表面压-面积曲线的关系

3.3.3 预聚物的设计和开发

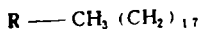
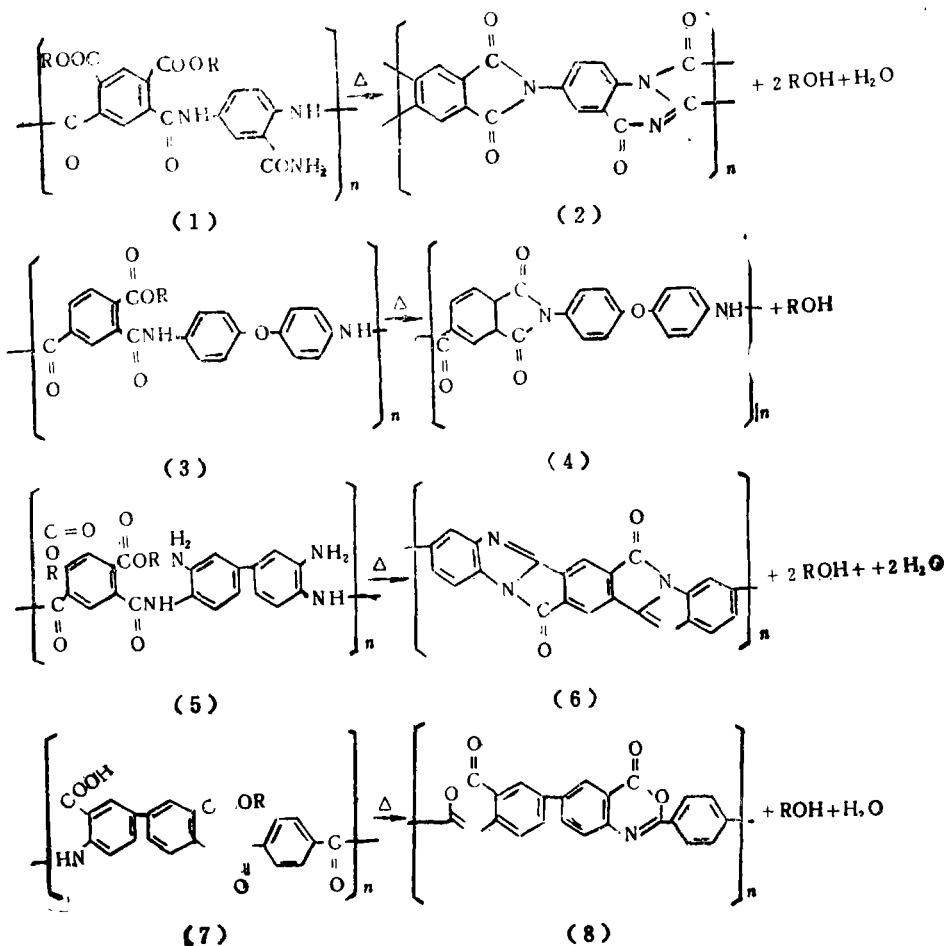
图 1 表示在蒸馏水表面上, 20℃评价表面压-面积曲线的关系。在 6.0 nm^2 附近增大表面压, 形成凝缩膜。

当PIP的极限面积为 5.5 nm^2 时, 表面压力为 4 Pa 。点线表示PIP加入硬酯醇, 表面压和面积曲线显著增大, 可改进水面上单分子膜的稳定性。

通过上述方法, 可以设计和开发预聚物。

4 杂环耐热聚合物的发展

以L-B法除合成PI超薄薄膜外, 还可以制造PI异吡啶二酮、聚酰胺亚胺、聚咪唑酮、聚苯并噁嗪二酮等杂环耐热性聚合物的超薄薄膜, 反应式如下:



PI异吡啶二酮的预聚物结构,几乎和PI预聚物具有相同反复单元,不同的是具有氨基附加的结构,比PI更耐高温。聚酰胺亚胺预聚物结构如(3),以偏苯三酸酐代替均苯四甲酸酐,聚咪唑酮预聚物结构如(5),使用3,3'-二氨基联苯代替醚胺。聚苯并噁嗪二酮的预聚物结构如(7),由3,3'-二羧基联苯和对苯二甲酸合成。这些预聚物和PI预聚物同样地在水面上形成稳定的单分子膜,通过累积和加热处

理,可以得到以上4种杂环聚合物薄膜,如式中的(2)、(4)、(6)、(8)。

由于PI异吡啶二酮具有亚胺环和异吡啶二酮环因而比PI更耐热,预料具有500℃以上的耐热性,聚酰胺亚胺能耐300℃聚咪唑酮,聚苯并噁嗪二酮具有400℃的耐热性。

几种PI、PI异吡啶二酮的L-B膜的性质由表1所示。

聚苯并咪唑由如下反应制得:

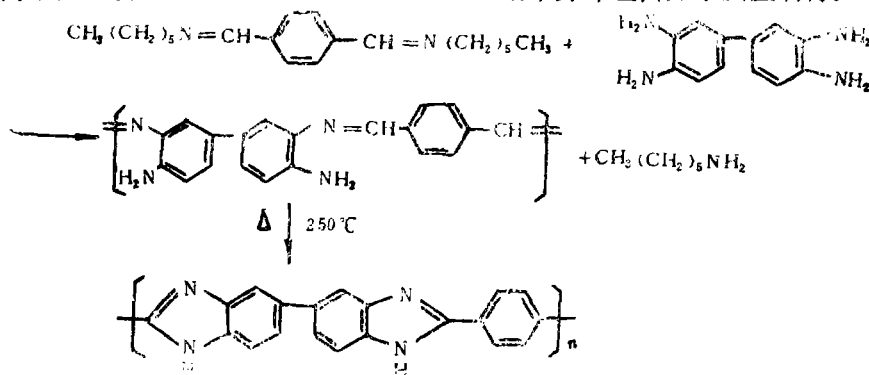


表1 耐热聚合物L-B膜的性质

项目	PI膜	PI异吡啶二酮膜
单分子膜厚度, nm	50	30
介电率, %	3	4
体积电阻, Ω/cm	10 ¹⁵ 以上	10 ¹⁵ 以上
击穿电压, V/mm	10 ⁶ 以上	10 ⁶ 以上
耐热性, °C	400	500以上

薄膜,因此加强L-B法的研究和开发,具有重大的技术意义和显著的经济效益。

6 参考文献

- 川端康治郎. 电子材料. 1990, 第29卷第1号: 41
- 入山启治. 化学工业. 1989, Vol 40, No9: 72
- 米田胜实. 机能材料. 1989, Vol 9, No5: 59
- 伊藤博幸. 工业材料. 1990, Vol 88, No2: 86
- NASA, CR-157775
- 东京技术研究所. 化学工业时报. 昭和63年 10月 15日, 3
- Tapan Chem Week, 1989, Vol. 30 No.15 Oct 12, 395
- 钟渊化学公司. 特开昭, 62-180777
- 钟渊化学公司. 特开昭, 63-66835
- 岩本光正. 化学工业. 1989, Vol 40, No11: 20
- 上北正和. 电子材料. 1988, 第27卷第9号: 111

5 结束语

值得注意, L-B法正在发展作为制造超薄薄膜的新技术, 为微电子工业提供更多功能性

New Development for the Manufacture of Superthin Film of Heat Resistant Polymers by L-B Method

Liu Chengjun

(Shanghai Research Institute of Synthetic Resin 200233)

Summary Microelectronics need superthin film of heat resistant polymers, particularly PI superthin film. Superthin film may be made by L-B method. This article describes new development for L-B method, and the manufacture of PI and heat resistant polymers.

Key words L-B method, Superthin film, Heat resistant Polymer