

· 研究简报 ·

两亲性高聚物形成 LB 膜条件的研究*

边凤兰 杨 毅 黄金满 高 倩 高明远 沈家骢

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

关键词 两性高聚物, 接枝度, LB 膜, 循环伏安法

应用 LB 膜技术, 制备高质量的有机超薄膜^[1,2] 日益引起人们极大的兴趣, 如果这种薄膜没有针孔等结构缺陷, 则可用于绝缘材料和微电子器件材料^[3], 因此 LB 膜的成膜技术则是该项技术的关键所在. 以往人们多以碳链脂肪酸类做为成膜材料, 然而这种膜耐热性、强度并不理想.

近年来人们寻求新的两性材料, 高分子两性材料一旦用于 LB 膜技术, LB 膜的应用就有了新的突破. 本文针对高分子材料尺寸较大的特点, 研究如何才能使高分子线团整齐致密地排列于衬底上, 并研究成膜后成膜质量的检验等问题. 认为两性高分子材料疏水部分与亲水部分必须匹配, 挂膜方式以 Z 形方法较好.

1. 两性高聚物的合成

在超声波振荡下, 苯乙烯与二乙烯基苯共聚生成带有大量悬吊双键的功能微球, 将功能微球溶于二氧六环中, 加入一定量的甲基丙烯酸和引发剂, 60℃下在超声波中振荡聚合. 其反应一定时间后终止反应, 旋转蒸发掉溶剂, 甲醇沉淀除去未反应单体溶解沉淀物, 经多次纯化得两性聚合物 (简称 DWP, 有关 DWP 的合成见参考文献 [3]).

2. LB 膜的制备

将 DWP 样品溶于 DMF: CH₂Cl₂ = 2:8 (体积比) 的混合溶剂中, 制成 0.2 mg/ml 的溶液, 并铺展于纯水亚相中, 膜压在 25 mN/m, 将 DWP 样品用 LB 技术连续多层沉积到 n 型硅片上 (硅片的电阻率为 3.0—6.0 Ω cm). 膜的转移速度为 0.3 cm/min.

3. 循环伏安法的测试

79-1 型伏安分析仪: 6000 系列 X-Y 函数记录仪; Y 型玻碳电极; JL-900 LB 拉膜机 (吉林大学光化学研究室制).

在拉膜机上将 DWP 膜挂在经过予处理的 Y 式玻碳电极 (约为 0.8 cm²) 上, 经室温干燥后放入电解池中作为工作电极, 以 Ag/AgCl (饱和 KCl) 电极为参比电极, 铂丝为对极, 1.0 mol/l KCl 为底液, 记录 K₃Fe(CN)₆ 的循环伏安曲线.

4. 成膜条件的初步探讨

DWP 两性聚合物分子由疏水与亲水两部分组成, 疏水部分是由苯乙烯与二乙烯基苯共聚而成, 亲水部分由接枝甲基丙烯酸而得. 这种两性聚合物 LB 膜与传统 LB 膜的

* 1993 年 10 月 14 日收到

根本区别在于它的疏水部分不是 $C_{18} - C_{22}$ 的长链分子, 而是微交联的凝胶, 它不同于小分子的有序排列方式, 由于其分子具有疏水性极强的聚苯乙烯胶核, 因而其分子在水面上不是以单分子扩散, 而是以一种可运动的微区形式分散, 见图 1, 在水面上呈浮萍式的结构^[4-6]。因此制备这种两性聚合物, 要特别注意疏水部分与亲水部分的匹配, 图 2a 是接枝量为 26% 的 $\pi - A$ 曲线, b 是接枝量为 36% 的 $\pi - A$ 曲线, 两条曲线的形状不同, 说明分子排列情况有差异。接枝量低的分子, 其疏水部分含量高, 疏水部分与亲水部分不匹配, 待样品铺展在水面后, 一经加压高分子膜出现许多不均匀的微区, 转移到硅片上后, 拉制的 LB 膜也很不均匀。当接枝量高于 60% 时, 由于亲水部分含量大, 在水中不能很好地成膜, 因此无法挂膜。当接枝量为 30—50% 时, 疏水部分与亲水部分比较匹配, 高分子膜在水面上铺展的均匀, 转移到硅片上后拉制的 LB 膜均匀, 没有针孔, 崩溃压也很高, 因此样品疏水部分与其亲水部分相匹配是成膜好坏的关键。

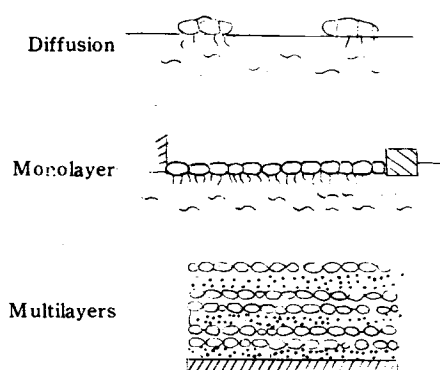


Fig.1 The illustration of structure of duckweed

5. 膜的沉积方式

水面上形成的单分子膜向固体载片上转移时, 按膜沉积形式的不同, 可分为 X, Y, Z 三种方法, 我们把硅片表面处理成亲水面作为基片挂 Y 型膜, 样品转移情况见表 1。发现基片上提时其转移比较高, 而下降时的转移比却很低, 当膜挂到第六到八层时, 样品不但没有向基片上转移, 甚至还出现膜脱落现象, 即表中的转移比为负值部分。改变挂膜方法挂 Z 型膜, 发现用这种方法挂膜其转移比都很高, 没有膜脱落现象存在。在相同条件下, 用 22 酸挂膜, 不论用何种方式挂膜, 其转移比都接近 1.0, 说明高分子膜与小分子膜存在差别。

两性分子在液面上压缩过程中, 由于分子间排列和分子间相互作用程度的不同, 可发生一“相变”过程, 分子由“液相”转变成固相膜。在“液相”膜阶段, 分子的疏水端开始离开水面趋于紧密排列, 两性大分子由于其网络结构和大的比表面积使微粒包裹和机械携带更多的溶剂分子, 扩散较慢, 疏水端在水面排列不会象小分子排列的那么整齐, 转移到基片上后还可能夹杂着水分子, 因此必然影响下一层疏水端的沉积。当采用 Z 形膜挂法时, 每次基片从水中提出, 中间有一段足够的干燥时间, 疏水面的水分子有

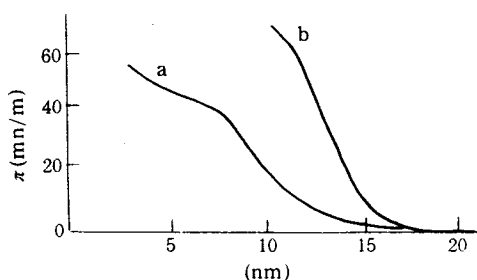


Fig.2 Pressure-area isotherm of amphiphilic polymers with different PMA contents (wt%)

a. 26.2% b. 35.8%

机会脱除,下一层的疏水端较易沉积,因此大分子与小分子挂膜方式应有区别。

Tab.1 The transfer ratio

No.	Course	Y. type	Z. type
1	Up	0.850	0.980
2	Down	0.296	
3	Up	0.370	1.000
4	Down	0.206	
5	Up	0.409	1.000
6	Down	-0.032	
7	Up	0.776	0.600
8	Down	-0.303	

Instrument: KSV-5000 (the Netherlands)

6. LB 膜表面缺陷及与基底结合情况

金属—绝缘体—半导体 (MIS) 结构是检测绝缘层性质和界面特性的有效手段。利用 LB 技术制成超薄有序膜并沉积到各种半导体衬底上制作分子器件, Shen^[3] 等利用传统硬脂酸 LB 膜作为 MIS 结构中的电介层, 发现它具有良好的 C-V (电容-电压) 特性^[6]。但这种材料的稳定性较差, 70℃ 时由于长脂链倒塌使得 MIS 结构特性变差, 这类脂肪酸材料的 MIS 结构的击穿电压较低, 只有 60V。本实验采用 DWP 两亲性高聚物在硅衬底上控制 LB 单层膜或多层膜, 发现它的 C-V 特性很好, 击穿电压可达 100-200V, 这说明用此材料控制的 LB 膜是致密的, 均匀的, 并且较硬脂酸材料具有

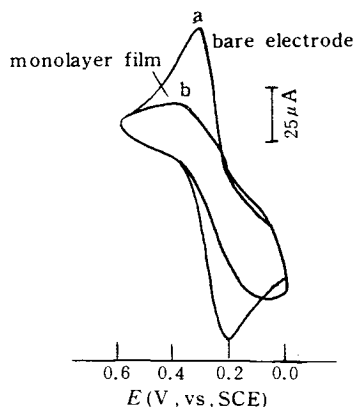


Fig.3 Cyclic voltammograms of DWP LB film on glassy carbon electrode

较高的稳定性。这很可能成为微电子工业的分子器件材料, 监测它的成膜质量至关重要。本实验采用循环伏安法来研究 DWP 的成膜质量^[7]。循环伏安法是根据空白电极的电流与电极表面控制 LB 膜后电流值相比较, 由电流值的降低程度来衡量膜对电流的屏蔽效应。见图 3, a 线为空白电极的循环伏安曲线, b 线为接枝量为 36% 的 DWP 样品在电极上挂单层膜在空气中放置 40h 后的电极循环伏安曲线。

从图上可以看到 DWP LB 膜对电极反应有屏蔽作用。DWP 具有绝缘性, 但由于 LB 膜表面有针孔, 电活性物质还可以通过这些针孔在电极上反应。因此单层膜在空气中放置 40hr 后, 电极电流强度只下降 36%。因此, 增加 LB 膜的层数来提高

对电流的屏蔽作用。当 LB 膜的层数为 3 层时, 电极电流强度为 52%。在制作电子器件时, 一般控制 5~7 层 LB 膜。两性高分子在水面恒压下有一个松弛过程, 说明膜处于热力学不平衡状态, 它将逐步趋于平衡, 这是一个缓慢的过程, 会延续到成膜以后。

放置时间的影响: 挂膜时, 基片从水中提起, 膜中总是夹杂少量水分, 如将膜置于

空气中干燥一段时间, 水分子会不断从膜中逸出, 因此, 随着放置时间的延长, 见表 2, LB 膜的屏蔽效应会增强.

Tab.2 Influence of Setting time on peak current

Sample	Setting time (h)	High of peak (mm)
422-1b degree of branching (36%)	0	32
	1	27
	15	23
	40	19

紫外灯照射的影响: 电极挂上 LB 膜后, 经紫外灯照射后对电流的屏蔽效应增强, 见表 3.

Tab.3 Effect of irradiation

	Before irradiation		After irradiation	
		Setting time 3 days		Setting time 4 days
Decrease of peak current	12.0%	13.6%	18.2%	41.2%

苯乙烯与二乙烯基苯共聚物存在大量剩余双键, 接枝甲基丙烯酸时消耗一部分, 但仍有一部分双键存在于成膜后的分子中, 在紫外光作用下, 使双键进一步聚合, 形成网状大分子, 因此使膜更加致密, 屏蔽效应进一步增强. 根据上述实验, 用 Z 型法将 DWP 沉积于硅片上多层, 经加热或紫外灯照射, 再放置, 使聚合物 LB 膜进一步交联, 就会得到一种耐热, 耐化学腐蚀, 耐电击穿分子尺寸稳定的超薄膜.

参 考 文 献

- [1] Kan. K, Roberts. G, Petty. M, *Thin Solid Films*, 1982, 99, 291
- [2] Shen. Y, Baragno. C, Rolandi. R, *Thin Solid Films*, 1990, 187, 155
- [3] Shen. Y, *Thin Solid Films*, 1990, 187 (1), 155
- [4] Rui Yin, Xi Zhang, Jiacong Shen, *Macromolecules*, 1990, 23, 5158
- [5] Xiao Cha, Rui Yin, Xi Zhang, *Macromolecules*, 1991, 24, 4985
- [6] 朱 明, 白玉白, 江 雷等, 吉林大学自然科学学报, 1992, 特刊, 324
- [7] 高 倩, 郭黎平, 孙长青等, 高等学校化学学报, 1993, 14 (1), 29

STUDY OF SHAPING LB FILM PROCESS OF AMPHIPHILIC POLYMER

BIAN Fenglan, YANG Yi, HUANG Jinman, GAO Qian,
GAO Mingyuan, SHEN Jiacong

(Chemistry Department of Jilin University, Changchun, 130023)

ABSTRACT

A new type of amphiphilic polymer with different hydrophilic degrees were fabricated. The ultrathin films including monolayer and multilayers prepared by Langmuir-Blodgett (LB) technique had been studied. The amphiphilic polymer which has a grafting degrees of 30 — 50% was suitable for shaping films. The model Z method was the best method for shaping polymer LB films. When the LB films were heated to 180 °C, the polymer were crosslinked further.

Key words Amphiphilic polymer, Grafting degree, LB film, cyclic voltammetry method