

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

由 Poly(silsesquioxanes) 及雙親性嵌段共聚物或有機非溶劑製備低介電常數奈米孔洞薄膜

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-002-010-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：陳文章

計畫參與人員：鄭凱方 白佳靈

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 10 月 6 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

由 Poly(silsesquioxanes) 及雙親性嵌段共聚物或有機非溶劑製備低介電常數奈米孔洞薄膜

## Preparation of Low Dielectric Constant Nanoporous Films from Poly(Silsesquioxane) with Amphiphilic Block Copolymers or Organic Non-solvent

計畫編號：NSC 92-2216-E002-101

執行期限：92年08月01日至93年07月31日

主持人：陳文章 教授 台灣大學化學工程學系

### 一、 中文摘要

本計劃探討以雙親性嵌段共聚物 PS-*b*-P2VP 及 PS-*b*-PAA 製備奈米空洞 Poly(methyl silsesquioxanes) (MSSQ) 薄膜。以 FTIR、MDSC、TGA、TEM 研究其氫鍵形式、空洞生成劑含量對於奈米孔洞 MSSQ 薄膜光電性質的影響。結果發現 PS-*b*-PAA 會因為分子內氫鍵而形成較大的分相凝聚，無法形成奈米孔洞，而 PS-*b*-P2VP 和 MSSQ 之間的分間氫鍵，幫助共聚物均勻分散在 MSSQ 薄膜中，經高溫裂解後留下直徑約 10 nm 的孔洞。藉由調控空洞生成劑的含量，MSSQ 薄膜折射率可控制在 1.361 ~ 1.111，介電常數可控制在 2.67 ~ 1.30。本研究並由有機與無機之相容性探討孔洞形成機制。

**關鍵詞：**雙親性嵌段共聚高分子、聚甲基倍半矽氧烷薄膜、氫鍵、相容性、孔洞

### Abstract

In this study, nanoporous films were prepared from poly(methyl silsesquioxane) (MSSQ) by the templating of amphiphilic block copolymers, poly(styrene-*b*-2-vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP) and poly(styrene-*b*-acrylic acid) (PS-*b*-PAA). The intermolecular hydrogen bonding interaction between the MSSQ and PS-*b*-P2VP prevented the aggregation of the porogens

before curing, which was supported from the results of FTIR, MDSC and molecular simulation. The pore size of the nanoporous MSSQ thin films through the templating of the PS-*b*-P2VP was less than 10 nm from the TEM characterization, which was close to the porogen size. However, the experimental results suggested that the both intermolecular and intramolecular hydrogen bonding existed in the system of the MSSQ/PS-*b*-PAA hybrid. Thus, a macrophase separation was occurred in the MSSQ/PS-*b*-PAA hybrid and resulted in non-uniform nanopores after pyrolysis. The refractive index and dielectric constant of the prepared nanoporous films could be tuned in the range of 1.361 ~ 1.111 and 2.67 ~ 1.30, respectively, by varying the porogen ratio. The porous formation mechanism was proposed through the miscibility between organic/inorganic moieties.

**Keywords:** amphiphilic block copolymer, poly(methyl silsesquioxane) film, hydrogen bonding, miscibility, pore

### 二、緣由與目的

低介電常數材料 (low dielectric constant materials) 可用來解決因 IC 製程線寬縮小所造成的時間延遲、能量損耗以及

訊號干擾等問題而得到廣泛的注意和研究。使用奈米孔洞材料，譬如將空氣導入 MSSQ 中，可製備介電常數小於 2 的低介電常數薄膜。本研究以雙親性嵌段共聚物作為空洞生成劑的目的，是因為此類材料具備自組裝特性，可以藉此控制其孔洞尺寸和形態。文獻中以嵌段共聚物 poly(ethylene oxide-*b*-propylene oxide-*b*-ethylene oxide) (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO)<sup>1,2</sup>，或隨機共聚物 poly(methyl methacrylate-*co*-dimethylaminoethyl methacrylate) P(MMA-*co*-DMAEMA)<sup>3</sup> 製備 MSSQ 的奈米孔洞薄膜，強調共聚物和 MSSQ 之間必須有某種作用力存在才可以製備出奈米孔洞薄膜。本研究設計具備不同的化學結構的兩種雙親性嵌段共聚高分子 PS-*b*-P2VP 及 PS-*b*-PAA，來觀察其與 MSSQ 作用力的影響，以及後續形成的微相形態。這裡使用 PS-*b*-P2VP，其分子量為 15,400 (PS 鏈段比 ( $f_{PS}$ ) = 0.46)，分子量散布為 1.14 PS-*b*-PAA 其分子量為 14,800 (PS 鏈段比 ( $f_{PS}$ ) = 0.54)，分子量散布為 1.15。MSSQ 前驅物的 OH 基含量為 6.72%。在本研究中 P1 指的是以 PS-*b*-P2VP 製備的 MSSQ 薄膜，而 P2 指的是以 PS-*b*-PAA 製備的 MSSQ 薄膜。

### 三、結果與討論

圖一是以雙親性嵌段共聚高分子 PS-*b*-P2VP 製備奈米孔洞 MSSQ 的製備示意圖。雙親性 PS-*b*-P2VP 和雙親性 MSSQ 前驅物之間的氫鍵使得兩者能夠在旋塗成膜後均勻分布。後續的熱處理使得 MSSQ 從雙親性變成厭水性薄膜，而迫使 PS-*b*-P2VP 在薄膜中微相分離，形成奈米等級的分相區域。經過高溫裂解 PS-*b*-P2VP 後，奈米孔洞即在薄膜中形成。

圖二是剛旋塗之 MSSQ/PS-*b*-P2VP 複合膜在 860 到 990  $\text{cm}^{-1}$  之間的 FTIR 圖譜。此 IR 峰是 MSSQ 末端 Si-OH 基的 Si-O 鍵。<sup>4,5</sup> 當 PS-*b*-P2VP 含量增加時，Si-O 的 IR 位置從

904 轉移到 938  $\text{cm}^{-1}$ 。此種 Si-O 吸收位置的改變，代表 PS-*b*-P2VP 的氮原子和 MSSQ 前驅物的氫原子之間產生分子間氫鍵，。類似的氫鍵形式在文獻上亦有報告，出現在 poly(styrene-*b*-vinylphenyl-dimethylsilanol) 和 poly(vinylpyridine) 的摻混物。<sup>6</sup> 然而在 MSSQ/PS-*b*-PAA 中，Si-O 的位置卻沒有顯著改變，表示 MSSQ/PS-*b*-PAA 之間的氫鍵比 PS-*b*-PAA 互相的氫鍵來的弱

圖三是 MSSQ/PS-*b*-P2VP 複合膜在不同溫度下的 FTIR 圖。Si-OH 的強度隨著烘烤溫度而下降，400  $^{\circ}\text{C}$  後則完全不見，這些 Si-OH 彼此反應形成 Si-O-Si 鍵。1130 和 1030  $\text{cm}^{-1}$  分別指的是 Si-O-Si 的籠狀鍵結和網狀鍵結，隨著高溫烘烤，籠狀鍵結會逐漸轉變為網狀。<sup>3,4,5</sup> 屬於高分子的特性吸收，譬如 700, and 1434 to 1590  $\text{cm}^{-1}$  在 400  $^{\circ}\text{C}$  高溫裂解後即完全不見。圖四是 PS-*b*-P2VP 和 PS-*b*-PAA 的熱重分析圖。PS-*b*-P2VP 只會出現一個 Td ~ 387  $^{\circ}\text{C}$ ，而 PS-*b*-PAA 從 150  $^{\circ}\text{C}$  開始即緩慢裂解。文獻中報告指出，MSSQ 的交聯反應，在 100  $^{\circ}\text{C}$  是 50%，在 390  $^{\circ}\text{C}$  是 95%，而溫度達 450  $^{\circ}\text{C}$  時，薄膜就會崩壞。<sup>5</sup> 在 MSSQ/PS-*b*-P2VP 複合膜中，PS-*b*-P2VP 熱裂解前，MSSQ 已達一定聚合程度而具備機械強度，而在 MSSQ/PS-*b*-PAA 複合膜中，熱裂解卻發生在 MSS 具備相當交聯程度之前，導致孔洞薄膜比較容易發生崩壞。因此 PS-*b*-P2VP 是比較好的孔洞生成劑。圖五是 MSSQ/PS-*b*-P2VP 和 MSSQ/PS-*b*-PAA 複合膜的熱差掃描卡計圖譜。隨著添加的 MSSQ 含量變化，MSSQ/PS-*b*-P2VP 複合膜的 Tg 會逐漸提高 (a b c)，表示 MSSQ/PS-*b*-P2VP 之間的混合良好，相分離的尺度在 10 nm 以下。<sup>7</sup> 然而 MSSQ/PS-*b*-PAA (e, f) 卻有兩個 Tg，其中一個在 95  $^{\circ}\text{C}$ ，另一個是 120  $^{\circ}\text{C}$ 。前一個 Tg 是來自於純的 PS-*b*-PAA 聚集相，而後一個是 MSSQ/PS-*b*-PAA 的混合相，說明了 MSSQ/PS-*b*-PAA 是一個部份混成的系統。

圖六是 P1 和 P2 的 TEM 薄膜。P1 的照片顯示孔洞直徑約 8.5 nm，孔洞分布均勻，而 P2 則出現不均勻的孔洞分布，孔洞之間互相交會，說明了 PS-b-PAA 的自身聚集導致較大的高分子相。圖七、和圖八為 P1 和 P2 折射率、介電常數和孔洞生成劑含量的關係。在空洞生成劑含量高的情況下，以 PS-b-PAA 製備的薄膜會出現折射率、介電常數提高的現象，表示大孔洞的出現及交會導致薄膜崩潰，使得折射率、介電常數提高。而以 PS-b-P2VP 製備的薄膜，其空洞均勻分布，可藉由調控空洞生成劑的含量，MSSQ 薄膜折射率可穩定控制在 1.361 ~ 1.111，介電常數可控制在 2.67 ~ 1.30。

#### 四、結論

1. PS-b-P2VP 和 MSSQ 前驅物之間的分子間氫鍵確保了 PS-b-P2VP 能夠均勻散布在 MSSQ 中。而 PS-b-PAA 因為自身聚集的傾向強烈，無法均勻分散在 MSSQ 中。
2. 從熱重分析得知，PS-b-P2VP 的熱裂解在 MSSQ 有相當交聯程度之後，故 MSSQ 的結構穩定足以承受高孔隙的形成。而 PS-b-PAA 的熱裂解發生的早，孔洞容易崩壞。掃描卡計分析亦說明了 PS-b-P2VP 和 PS-b-PAA 在 MSSQ 中的相分離差異。
3. 從 TEM 和薄膜光電性質看出，氫鍵的形式和孔洞生成劑的熱性質顯著地影響最後的 MSSQ 孔洞薄膜特性。以 PS-b-P2VP 可成功製備孔洞分布均勻且折射率、介電常數容易調控的 MSSQ 薄膜。

#### 五、計畫成果自評

1. 本研究研究成果與原計畫目標相符。
2. 一年來(2003.08.01~2004.07.31)與本計畫相關之研究共發表下列 10 篇 SCI/EI 期刊論文如下：
  - (1) Y. Y. Yen and W. C. Chen\*, (2003), "Synthesis and Characterization of Organic-inorganic Hybrid Thin Films Form Acrylic Polymers and water Based Colloidal Silica", *Mater. Chem. Phys.* 82, 388-395. (SCI)

- (2) W. C. Liu, Y. Y. Yu, and W. C. Chen\*, (2003), "Nanoporous Silica Films Derived From Structurally Controllable Poly(Silsesquioxanes) Oligomers By Templating", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 776, E.7.10. (EI)
- (3) C. T. Yen, W. C. Chen\*, D. J. Liaw, H. Y. Lu, (2003), "Synthesis and Properties of New Organosoluble Polyimide/Silica Hybrid Thin Films Through Both Intrachain and Interchain Bonding", *Polymer*, 44, 7079-7087. (SCI)
- (4) W. C. Chen\*, W. C. Liu, and P. F. Chen, (2004), "Synthesis and Characterization of Oligomeric Phenylsilsesquioxane-Titania Hybrid Optical Thin Films", *Mater. Chem. Phys.*, 83, 71-77. (SCI)
- (5) W. C. Liu, Y. Y. Yu, and W. C. Chen\*, (2004), "Structural Control and Properties of Low Dielectric Constant Poly(hydrogen silsesquioxane) (PHSSQ) Precursors and Their Thin Films", *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 2653-2660. (SCI)
- (6) W.-J. Lin, W. C. Chen\*, W. C. Wu, Y.-H. Niu, and A. K. Y. Jen, (2004), "Synthesis and Properties of Star-like Polyfluorenes with a Silsesquioxane Core", *Macromolecules*, 37, 2335-2341. (SCI)
- (7) C. C. Yang, P. T. Wu, W. C. Chen\*, and H. L. Chen (2004), "Low Dielectric Constant Nanoporous Poly(methyl silsesquioxane) By The Templating of Amphiphilic Block Copolymer, PS-b-P2VP", *Polymer*, 45, 5691-5702. (SCI)
- (8) Yu-Jane Sheng, Wei-Jung Lin, and Wen-Chang Chen\*, "Network Structures of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane based Nanocomposites: A Monte Carlo Study", *J. Chem. Phys.* in press.
- (9) Y. Chang, C. Y. Chen, and W. C. Chen\*, (2004), "Poly(Methyl silsesquioxane) (MSSQ)/Amphiphilic Block Copolymer Hybrids and Their Porous Derivatives: PS-b-PAA and PS-b-PMSMA", *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, in press.
- (10) J. P. Hsu, S.-H. Hung, and W.C. Chen, (2004), "A Theoretical Model on Pore Size Distribution in Low Dielectric Constant Nanoporous Silica Films", *Thin*

## 六、參考文獻

1. Yang, S.; Mirau, P. A.; Pai, C. S.; Nalamasu, Q.; Reichmanis, E.; Lin, E. K.; Lee, H. J.; Gidley, D. W.; Sun, J. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2762.
2. Yang, S.; Mirau, P. A.; Pai, C. S.; Nalamasu, Q.; Reichmanis, E.; Pai, J. C.; Obeng, Y. S.; Seputro, J.; Lin, E. K.; Lee, H. J.; Sun, J.; Gidley, D. W.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 369.
3. Xu, J.; Moxom, J.; Yang, S.; Suzuki, R.; Ohdaira, T. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 309.
4. Wang, C. Y.; Shen, Z. X.; Zheng, J. Z. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 209.
5. Wang, C. Y.; Shen, Z. X.; Zheng, J. Z. *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55*, 1347.
6. Han, Y. K.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K. *Macromolecule* **2000**, *33*, 1321.
7. Huang, Q. R.; Kim, H. C.; Huang, E.; Mecerreyes, D.; Hedrick, J. L.; Volksen, W.; Frank, C. W.; Miller, R. D. *Macromolecule* **2003**, *36*, 7661.

Table 1. P1 和 P2 的薄膜厚度、折射率、介電常數

Loading (%)	P1			P2		
	Film Thickness (Å)	n	k	Film Thickness (Å)	n	k
0	1788	1.361	2.67	1788	1.361	2.67
10	2866	1.339	2.34	2535	1.324	2.56
20	2902	1.314	2.18	2470	1.310	2.47
30	3376	1.294	1.99	2384	1.280	2.29
40	3351	1.242	1.98	2399	1.270	2.41
50	4145	1.217	1.76	2174	1.225	2.09
60	4119	1.154	1.60	1893	1.274	1.83
70	4182	1.111	1.30	1496	1.320	2.14

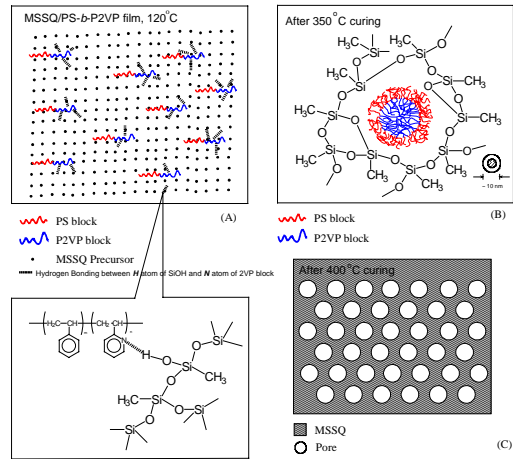


Figure 1. 以 PS-*b*-P2VP 共聚物製備奈米空洞 MSSQ 薄膜的製備圖

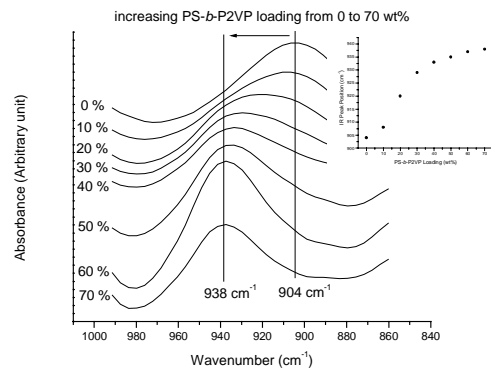


Figure 2 剛旋塗之 MSSQ/PS-*b*-P2VP 複合膜在 860 到 990  $\text{cm}^{-1}$  之間的 FTIR 圖譜。插圖是 IR 峰值與孔洞生成劑含量的關係。

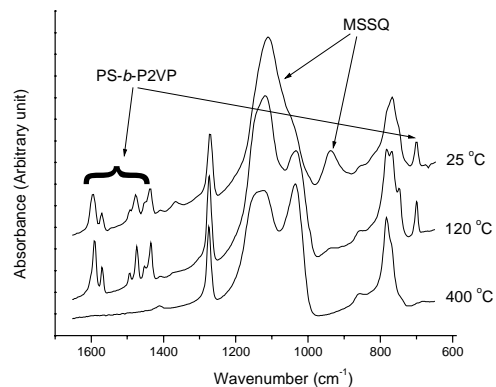


Figure 3 MSSQ/PS-*b*-P2VP 複合膜在不同溫度下的 FTIR 圖, 25  $^{\circ}\text{C}$  (剛旋塗), 120  $^{\circ}\text{C}$  (經隔夜烘烤), and 400  $^{\circ}\text{C}$  (經高溫裂解)。

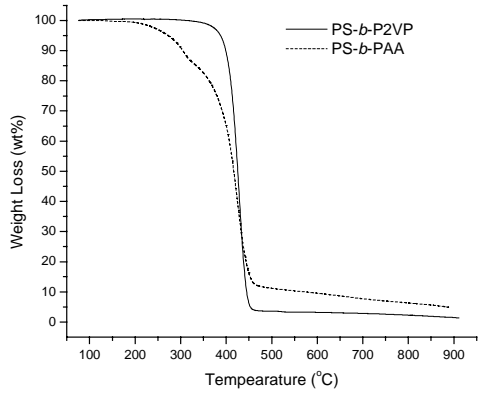


Figure 4 PS-*b*-P2VP 和 PS-*b*-PAA 的熱重分析圖

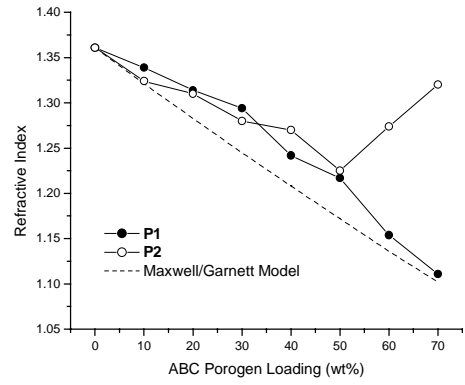
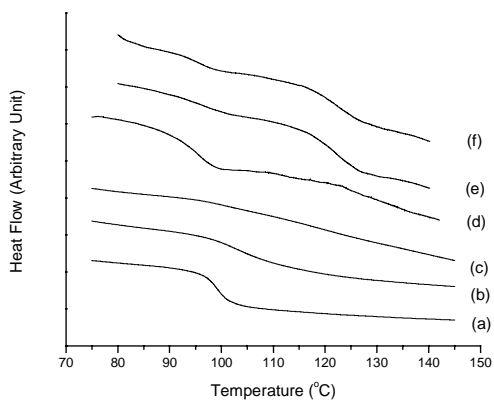


Figure 7. **P1** 和 **P2** 折射率和孔洞生成劑含量的關係



Figures 5 MSSQ/PS-*b*-P2VP 和 MSSQ/PS-*b*-PAA 複合膜的熱差掃描卡計圖譜 (a) pure PS-*b*-P2VP; (b) MSSQ/PS-*b*-P2VP, 50%; (c) MSSQ/PS-*b*-P2VP, 30%; (d) pure PS-*b*-PAA; (e) MSSQ/PS-*b*-PAA, 50%; (f) MSSQ/PS-*b*-PAA, 30%.

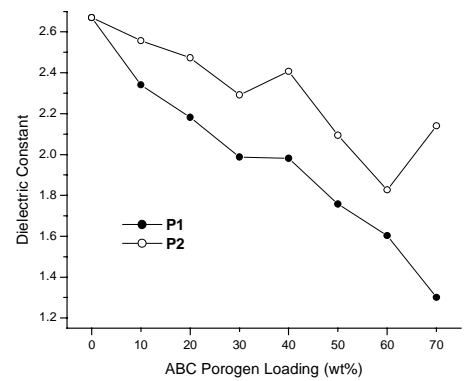
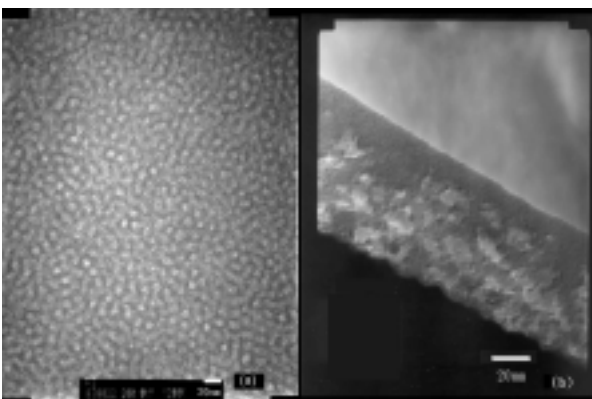


Figure 8. **P1** 和 **P2** 介電常數和孔洞生成劑含量的關係



Figures 6 薄膜的 TEM 照片 (a) **P1** (plane view). (b) **P2** (cross-section view).