

一种无机高分子——聚硅烷

何天白*

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春 130022)

[摘要] 综述介绍聚硅烷的合成方法及其电子结构、分子结构、微观结构和聚集态结构等。重点介绍聚硅烷的分子链间的交联反应及其在非氧化硅陶瓷制备方面的应用, 聚硅烷用来制备陶瓷/金属复合材料, 聚硅烷的光化学性质及其作为显微光刻材料在微电子中的应用, 以及作为光电子器件中的波导介质等。

[关键词] 聚硅烷, 无机与金属有机高分子, 材料化学

1 前言

今天人类社会使用的三种材料: 金属、陶瓷和有机高分子, 在物理性质和加工性质方面有很强的互补性。因此, 从逻辑思维的角度, 若将这三种材料混合起来, 可以得到具有互补性质的新材料。从科学实验的角度, 物理混合的方法达不到预想的结果, 因为难以克服它们彼此之间的差异而达到互补的效果, 而采用化学混合的方法则有可能。比如, 让组成金属和陶瓷的原子, 通过化学键合成为与有机高分子一样的长链分子, 这类物质会具有有机高分子的柔顺性和加工性, 同时主链原子又会赋予某些金属和陶瓷的性质。这类物质就是所谓的无机高分子。有机高分子主链上的原子是碳, 有时也有少量氧或氮原子。碳是有机物质中最主要的元素, 故称为有机高分子。无机高分子则泛指主链中的原子是除碳以外的其它元素。按元素性质来判断约有 40—50 种元素可组成无机高分子的主链原子, 目前报道的则有 Si, P, B, Al 等无机元素。

50 年代末至 60 年代初, 也曾有过一段相对活跃的无机高分子的研究阶段, 当时的研究是为了得到耐高温的高分子。由于发现 C—O 的键能不如无机原子 B, Si, P 等与氧原子间的键能高, 因此开始了研究耐高温的无机高分子^[1(a)]。这段时间里, 前苏联科学家的研究工作比较突出, 这可能与他们当时的宇航技术的发展有关。随后, 无机高分子的研究又沉寂下来。

80 年代末期开始的新一轮研究无机高分子的兴趣, 不仅仅在于用其作为结构材料, 如耐高温高分子, 陶瓷材料, 而且还在于用其作为功能材料, 如用在微电子、光电子等技术方面。

对无机高分子的研究, 据我们的检索, 自 1988 年开始有专题会议的论文集之后, 越来越受到重视。目前我们检索到的专著有 [1(b)—12]。在这些无机高分子的研究中, 具有图 1 化学结构的聚硅烷 (英文命名可以是 polysilyene, 也可以是 polysilane。前者出现在《Chemical Abstracts》的 chemical substance index 中, 后者则出现在 general subject index 中)。图中 R_i 和

* 1994 年度国家杰出青年科学基金获得者。

本文于 1995 年 9 月 5 日收到。

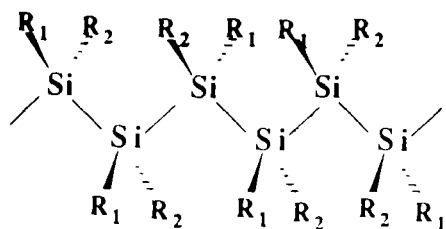


图1 聚硅烷的化学结构

R_2 可以是氢、脂肪族基团或芳香族基团, R_1 和 R_2 可以相同也可以不同, 是其中最重要的研究内容之一。主要原因是:

首先, 硅(Si)是地球上贮量最丰富的元素。随着石油工业的发展, 目前有机高分子研究已进入它的全盛时期。由于能源消耗的增加, 石油资源的减少, 在寻找既能替代石油的资源而来源又丰富的新材料时, 聚硅烷自然是首选; 其

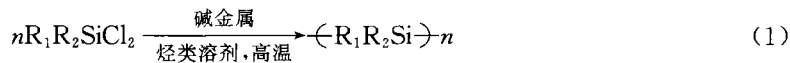
次, 聚硅烷具备了有机高分子的基本加工性质, 在挤出、涂膜、成纤或注射成型以后, 经高温处理, 可得到非氧化硅陶瓷。这种用化学方法制造陶瓷是陶瓷材料发展中的一个重大突破; 再次, 聚硅烷的主链形成 σ 电子共轭, 使其具有非常独特的光化学和光物理性质, 有可能成为方兴未艾的信息技术所必需的集成电子器件、集成光电器件或集成光子器件中的关键材料之一。

本文根据目前成为研究热点的聚硅烷在非氧化硅陶瓷、粉末冶金、微电子和光波导等方面的应用价值, 将着重介绍聚硅烷的相关的物理性质, 同时还简略地讨论一下无机高分子的现状和未来发展。

2 聚硅烷的合成

目前报道的合成方法主要有五种。

(1) 二氯硅烷的还原耦合



这是使用最早也是目前最为成熟的一种合成方法^[13]。 R_1 和 R_2 可以是脂肪族基团, 也可以是芳香族基团, 可以共聚也可以均聚。作为催化剂的碱金属, 多用金属钠。因为金属锂易得到环状低聚物, 而金属钾则会使得到的线性聚合物分解。

由于反应(1)需在金属钠的熔点(97℃)以上进行, 为降低反应温度, 文献[14]报道了采用NaK作为催化剂, 结合超声振荡, 在室温下完成反应(1)的工作。

(2) 脱氢耦合



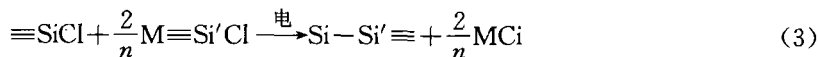
反应(2)是在过渡金属催化下进行的, 有主族元素, 如铷、钡和铂, 有负族元素, 如钛, 锆和钨等^[15]。

此方法得到的聚硅烷立体规态性好, 但目前还得不到高分子量的聚合物。虽有研究表明, 反应(2)的过渡金属催化机理与有机高分子的过渡金属的络合催化机理不同, 不是链式增长, 而是逐步增长, 但其催化机理仍不甚清楚。而且, 主族和负族过渡金属的催化机理也不一样。

(3) 电化学方法

由于反应(1)是在碱金属下的还原反应, 因此有人研究用电化学方法合成聚硅烷的可能

性。



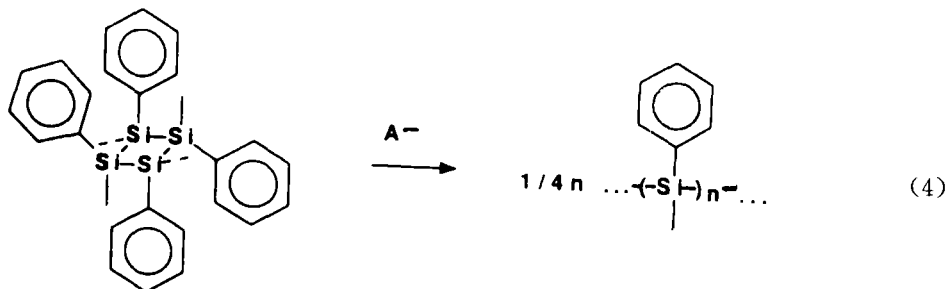
反应(3)中的阳极反应是氯代硅烷的还原,生成硅阴离子,硅阴离子再和溶液中的氯代硅烷反应。

虽然电化学方法能有较高的产率(70%—90%),反应也可在室温下进行,但目前得不到高分子量的聚合物^[16]。

(4)阴离子聚合

该方法的特点是可以得到分子量分布很窄(为1.2),分子量较高(10^4 g/mole)的聚合物^[17]。

(5)开环聚合



通过控制环状四硅的立体构型在阴离子催化下聚合,得到立体规整性较高且分子量分布较窄的聚合物^[18]。

3 聚硅烷的结构^[19]

电子结构 早期简单的计算认为聚硅烷主链上硅原子的 σ 电子是沿着主链离域化的,形成 $\sigma-\sigma$ 共轭体系。这种 σ 共轭体系被后来的分子轨道计算结果和全电子从头算的计算结果所证实。

分子结构 以未被取代的5个硅原子组成的分子作为模型,用从头算的方法给出了Si—Si键的键长为2.35 Å, SiSiSi的键角是111.5°。反式-旁式构象的能量差小于1 kcal/mol,而且旁式构象较为稳定。旁式-旁式构象的内旋转势垒为1.5 kcal/mol。取代基的引入,使构象变得复杂。良溶剂测得的分子链的特征比,随取代基体积的增大而增大,表明分子链变得更僵硬。同时,分子链取反式构象。

微观结构 由前述第一种合成方法得到的聚硅烷虽然不是立构有序的,但 ^{29}Si 核磁共振的研究表明,如果取代基不同,其微观结构也是不同的。不对称脂肪族基团取代的聚硅烷,其立构中心是无序无规分布的,而当芳香族基团连在主链硅上之后,则立构中心成为非无序的结合。双脂肪族基团取代的共聚物,是无规共聚物,而甲基苯基二氯硅烷和二脂肪基二氯硅烷的

共聚物,则可以是嵌段共聚物。

聚集态结构 聚硅烷的化学结构的特点是无机的主链,有机的侧链,因此其聚集态中有一介晶相。聚硅烷不能形成一均相的熔体,其一级相转变来自于侧基的熔融和主链构象的部分无序化,在更高的温度下,存在一柱状的介晶相。

4 聚硅烷的性质和应用

聚硅烷的物理性质既是其主链上硅原子间的 σ 共轭效应的反映,又与主链硅原子上相连接的有机基团有关。当侧基是甲基等小的取代基时,为不溶的结晶;侧基变长,则为可溶的固体。芳香侧基的引入,则可提高聚硅烷的玻璃化转变温度^[19]。

未掺杂的聚硅烷是不导电的(电导率 $<10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)。聚笨硅烷掺入 AsF_5 后,电导率升到 $0.5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$,其导电机理是 Si-Si 主链上的电子转移到氧化剂上,留下“空穴”,是所谓的聚硅烷阳离子自由基导电。此外,聚硅烷还有光导电性,在紫外光作用下,聚硅烷薄膜表面产生的电子在电场作用下,沿薄膜的厚度方向传递。 $(n\text{-HexSi})_n$ 结构的聚硅烷还是目前已知的可见光透明材料中的三阶非线性系数最大的聚合物^[7]。

任何材料的使用价值源自于它的性质。聚硅烷的几个特殊性质,使其具有一些特别的应用前景,下面是其中四个最独特的方面。

(1) 分子链间的交联反应与非氧化硅陶瓷的制备

聚硅烷可以发生分子链间的交联反应,这种链间的交联反应类型可以是热交联,过渡金属的催化交联,过氧化物的化学交联,或光化学交联等^[12]。

由于聚硅烷具有有机高分子的可加工性,当它经成纤或注射等方法加工成一定形状后,利用上述的条件使其发生分子链间的交联反应,然后再升高温度使其发生热分解。由于分子链间的交联可以将加工后的形状固定住,不致于在热裂解时变形。因此,聚硅烷在一定条件下裂解后,变成非氧化硅陶瓷材料时,仍具有特定的形状。这种利用化学反应来制备陶瓷材料的方法与过去几十年来的物理烧结法相比,降低了陶瓷材料制造的条件,提高了物理性能^[2]。

这种将聚硅烷作为化学方法制备非氧化硅陶瓷材料的前期物质(ceramic precursor 或 preceramic polymer),是目前研究和开发聚硅烷最明显的推动力。在所有涉及到聚硅烷的专著中^[1(4)-12]都有这方面的内容。这也是目前 NATO 和美国军方资助聚硅烷研究的重点所在。

聚硅烷作为前期物质,制备碳化硅陶瓷常用的方法是将其在空气中加热,变成聚碳硅烷 $(\text{SiCH}_2)_n$,然后经过加工、交联、热裂解等步骤,成为碳化硅。依热裂解的条件不同,可以得到非晶的或 β 晶型的碳化硅。也有报道将具有 $(\text{PhMeSi})_n(\text{Me}_2\text{Si})_m$ 结构的聚硅烷直接加工成型,然后在紫外光下交联,再高温裂解,也可得到碳化硅陶瓷,而省略掉先将聚硅烷在空气中加热变成聚碳硅烷的步骤^[20]。

若是将 MeSiHCl_2 氨解,变成低聚体 $[\text{MeSiHNH}]_n$ 。再按照前述步骤,可以得到氮化硅陶瓷^[2,19]。

(2) 聚硅烷与陶瓷/金属复合材料

粉末冶金过程中,在将金属粉末混合起来时,由于粉末的形状、尺寸和摩擦系数的不同,粉末颗粒间会有很大的摩擦。目前,一般是加入有机高分子作为粘结剂和润滑剂,但最终要除去这些有机高分子时,不仅费时费力,而且还不可能除净,因而影响粉末冶金的质量。

用聚硅烷代替有机高分子不仅同样可以起到粘结和润滑的作用,而且利用聚硅烷是制备碳化硅陶瓷前期物质的特点,在最终粉末冶金过程中,不仅不需要除去聚硅烷,而是在此过程中聚硅烷转变成碳化硅陶瓷,可以填补缺陷空隙,起到增强的作用,成为陶瓷/金属复合材料。

已有报道,将体积分数为10%—15%的聚甲基硅烷与金属钛粉末,在甲苯中形成悬浮液,均匀分散后,经干燥得到混合粉末。在一定温度条件下,完成聚甲基硅烷的交联和裂解,以及金属钛的烧结,最终得到含有SiC相区的金属钛。这种Ti/SiC复合材料的硬度为390 HB,而金属钛只有70—74 HB。同时,复合材料的抗氧化性能也大有提高,但其熔点低于金属钛^[21]。

(3) 聚硅烷的光化学性质与显微光刻

聚硅烷在紫外光的幅照下,其吸收峰的位置蓝移,并逐渐减弱(“漂白”)。这是由于主链断链使得硅原子的 σ 共轭效应的范围变小。如果同时存在氧,还会生成Si—O键^[19]。这类光化学性质使得聚硅烷成为微电子术中一种有用的光刻材料。

制造集成电路时,需要在硅片上涂上一层光敏物质,在掩膜覆盖下进行光幅照时,这层光敏物质或是分解(正性)或是交联(负性),经显影后得到所需的图形。再经过刻蚀,将这些图形转移到硅片上,最后除去剩余的光敏物质,完成一次电路的制作。由于聚硅烷在紫外光幅照下会降解,因此作为正性刻材料。由于一般结构的聚硅烷的紫外光的敏感性较差,其阈值为120—150 mJ/cm²。如果在主链上接上环状的脂肪族基团,则使其阈值降至20 mJ/cm²,大大提高了紫外光的敏感性,促进了作为光刻材料的实际应用^[22]。

在集成电路的制造中,为了克服硅片表面的不平整引起的降低线路分辨率的毛病,先在硅片上涂上较厚的一层有机高分子,填平硅片表面,然后涂上光刻材料。当用通常的方法在光刻材料上刻上一定的图形后,用氧离子反应刻蚀的方法去掉填平硅片表面的那层有机高分子。为了不影响将图形转移到硅片上,要求光刻材料能耐得住氧离子反应刻蚀。由于聚硅烷可以和氧生成稳定的Si—O键,因此聚硅烷是一种很适宜作为这种多层显微光刻中的光刻材料。

(4) 可调节的折光指数和光电子器件中的波导介质

当采用前述第一种合成方法以NaK为催化剂,经超声振荡,可以得到 $\left(\text{SiR}\right)_n$ 结构的硅聚合物。由于此时主链上的硅处于不饱和状态,极易在紫外光幅照下和氧反应,生成梯形结构。这种Si—O—Si键合的梯形结构会降低Si—Si的 σ 共轭范围,从而影响这种聚合物的折光指数。所以,调节紫外幅照条件(幅照波长和时间)控制梯形结构,从而控制Si—Si的 σ 共轭的程度,就可以调节这种聚合物的折光指数^[23]。

为了突破集成电路技术的某些瓶颈,比如电信号传递的极限等,正在发展集成光电子技术。其基本原理是利用电信号处理信息而用光信号传递信息。在传递信息的光路中,需要有些连接介质,将光讯号由一个器件传递到另一个器件中,起到波导作用。波导介质或材料应是光学透明的,才能传递光信号。另外,还应该不使光信号散射到周围介质中,因此需有满足要求的折光指数,当然还要加工方便。

上述的梯形结构的聚硅烷,由于Si—O—Si键的生成,发生光学漂白,使其光学透明性增加。另外,它的成膜性也相当好^[39]。因此,通过控制紫外幅照条件,可调节幅照部分与未幅照部分的折光指数,使光信号沿着一定路径传导而不散射,用作波导材料。但是目前这种波导材料的缺点是长期稳定性差,尤其是在空气中和光照下。

5 结语

科学发展到今天,人们越来越认识到原子和分子在物质中的组合配置,控制着物质的微观性质、宏观性质和表面性质。这三种性质又决定了该物质能否作为材料来使用。将原子和分子精细组合配置已成为一种专门的技术——纳米加工技术。纳米加工技术也包含按元素的化学属性将它们有目的地用化学方法组合配置,因而产生了材料化学的研究领域。材料化学是用化学方法完成或帮助完成材料的加工成型,使其中的原子和分子有目的地组合配置,从而控制材料的各级结构,达到按需制造材料的目的。这方面的例子,一是上述的用聚硅烷作为前期材料制备非氧化硅陶瓷;还有则是用溶胶-凝胶方法制备氧化物陶瓷和有机/无机混杂复合材料^[21]。

化学家通过材料化学在材料科学中发挥着独特的作用,使得材料突破了传统的金属、陶瓷和有机三大类,本文谈及的无机高分子就是一个例子。无机高分子(有时又叫无机和金属有机高分子)的特点是:分子有多种络合配置、原子有多种氧化态、电子是三维离域化的、化学键能高等,显示了无机高分子潜在的使用价值,如作为光、电、磁功能材料,结构材料,智能材料,传感材料,生物材料,催化材料等^[8]。

当然,为了实现无机高分子材料的商品化,目前还有许多基础和应用基础工作要做,如原料来源、合成方法、性质的表征技术、结构-性能间关系、加工技术等。为此,德国有一个研究所(Neuen Materialien Institute in Saarbruecken)专门为此工作。欧洲的北大西洋组织内的科学家们也曾呼吁在北大西洋组织成员国间建立 National Synthesis and Applications Laboratories,为无机高分子材料的研究开发提供资金和技术服务^[8]。

无机高分子是一个涉及多种领域的交叉学科研究课题,包括化学、陶瓷、金属、物理等不同学科。在化学学科中,又包括关于电子结构计算的理论化学,探索原料来源的无机合成,过渡金属有机化学和高分子合成化学中关于合成方法的研究,高分子物理和物理化学中关于性质表征技术和结构-性能关系的研究,高分子工程中加工技术的研究,以及高分子材料关于应用器件的研制等。因此,无机高分子作为 21 世纪的新型材料之一,值得在多学科和多领域间组织开展基础和应用基础方面的研究。

参 考 文 献

- [1] (a) Gimblett F G R. *Inorganic polymer chemistry*, Butterworths, London, 1963.
(b) Zeldin M, Wynne K J, Allcock H R. *Inorganic and organometallic polymers*, American Chemical Society Series 360, ACS, Washington DC, 1988.
- [2] Laine R L. *Transformation of organometallics to common and exotic materials; design and activation*, NATO Advanced Science Institutes Series, E: Applied Sciences, No. 141, Martinus Nijhoff Pub., Dordrecht, 1988.
- [3] Sheats J E, Carraher C E, Pittman C U, et al. *Inorganic and metal-containing polymers*, Plenum, New York, 1990.
- [4] Zeigler J M, Fearon F W G. *Silicon-based polymer science: A comprehensive resource*, Advances in Chemistry Series 224, ACS, Washington DC, 1990.
- [5] Allcock H R, Lampe F W. *Contemporary polymer chemistry*, 2nd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.
- [6] Harrod J F, Laine R M. *Inorganic and organometallic oligomers and polymers*, Klumer Academic Pub., Dordrecht, 1991.
- [7] Mark J E, Allcock H R, West R. *Inorganic polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1992.
- [8] Lane R M. *Inorganic and organometallic polymers with special properties*, NATO Advanced Science Institutes Series, Vol.

- 206, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1992.
- [9] Kajiwara M, Murakami K. Inorganic polymers. 1, Samgyo Tosho Pub., Tokyo, 1992.
- [10] Yen I-W, Becher P F, Mitomo M, et al. Silicon nitride ceramics, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 287, MRS, Pittsburgh, 1993.
- [11] Ito H, Tagawa S, Horie K. Polymeric materials for microelectronic application, American Chemical Society Symposium Series 579, ACS, Washington DC, 1994, Chaps. 30—36.
- [12] Wisian-Neilson P, Allcock H R, Wynne K J. Inorganic and organometallic polymers II, American Chemical Society Symposium Series 572, ACS, Washington DC, 1994.
- [13] West R. The polysilane high polymers, J. Organomet. Chem., 1986, **300**(1/2):327.
- [14] Miller R D, Rabolt J F, Sooriyakumaran R, et al. ref. 1, Chap. 4.
- [15] Tilley T D. Mechanistic aspects of transition-metal catalyzed dehydrogenative silane coupling reaction, Comments Inorg. Chem., 1990, **10**(1):37.
- [16] Bordeau M, Biran C, Leger-Lamber M-P, et al. ref 12, Chap. 3.
- [17] Sakurai H, Sakamoto K, Funada Y, et al. ref. 12, Chap. 2.
- [18] Matyjaszewski K, Cypryk M, Frey H, et al. Synthesis and characterization of polysilanes, J. Macromol. Sci.-Chem., 1991, **A28**(11/12):1151.
- [19] Miller R D, Michl J. Polysilane high polymers. Chem. Rev., 1989, **89**(6):1359.
- [20] Hench L L, Ulrich D R. Ultrastructure processing of ceramic glasses and composites, John Wiley, New York, 1984, Chap. 19.
- [21] Seyferth D, Czubarow P. Application of preceramic polymers in powder metallurgy: Their use as low-loss binders and for the in situ formation of dispersed ceramic phases in the metal matrix. Chem. Mater., 1994, **6**(1):10.
- [22] Wallraff G M, Miller R D, Clecak N, et al. Polysilanes for microlithography, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 1991, **1446**:211.
- [23] Hornak L A. Polymers for lightwave and integrated optics, Marcel Dekker, New York, 1992, Chap. 7.
- [24] Mark J E, Lee C Y C, Bianconi P A. Hybrid organic-inorganic composites, American Chemical Society Symposium Series 585, ACS, Washington DC, 1995.

AN INORGANIC POLYMER: POLYSILANE

He Tianbai

(*Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

Abstract Syntheses of polysilane and its electronic structure, molecular structure, microstructure and aggregation structure are reviewed. This review focuses on the interchain crosslinking reaction of polysilane and its application in the preparation of non-siliconoxide ceramics, ceramics/metal composites from polysilane, photochemistry of polysilane and its application in lithography in microelectronics, and its application as waveguide medium in photoelectron device.

Key words polysilane, inorganic and organometallic polymer, materials chemistry.