

聚酰亚胺低介电常数材料的研制

王 铎

(陕西理工学院化学学院, 汉中 723001)

文 摘 以均苯四甲酸二酐、二胺基二苯醚、乙酰胺及纳米 SiC 颗粒为原料, 经加热固化等工艺, 制备了低介电常数和低吸湿性的聚酰亚胺基复合材料。这种复合材料是纳米小颗粒均匀分散到聚酰亚胺聚合物大分子空间, 形成了网络状杂化复合体系, 材料的介电常数低达 2.2, 化学抗湿性能为 0.6%。

关键词 高聚物, 聚酰亚胺, 合成, 低介电常数

Development of Low Dielectric Constant Polyimide Materials

Wang Duo

(Shaanxi University of Technical, Hanzhong 723001)

Abstract Low dielectric constant and low hygroscopicity polyimide composite is prepared from the raw materials of PMDA, DDA, dimethyl acetamide and nanometer silicon carbide by heating, curing and other processes. In this compound material, the small nanometer particles are evenly dispersed into the space of big polyimide polymer molecules to form the network shape hybridization compound system. The dielectric constant of this material reaches as low as 2.2, the moisture absorption performance is 0.6%.

Key words Polymer, Polyimide, Synthesis, Low-

1 前言

在微电子材料领域, SiO_2 一直是金属互联线路间使用的主要介电绝缘材料, 铝是芯片中电路互联导线的主要材料^[1]。随着集成电路技术的进步, 具有高速度、高器件密度、低功耗以及低成本的芯片越来越成为超大规模集成电路制造的主要产品, 芯片中的导线密度不断增加, 导线宽度和间距不断减小, 互联中的电阻 (R) 和电容 (C) 所产生的寄生效应越来越明显。为此, 寻找其他低介电常数材料来替代 SiO_2 是减少 RC 延迟的重要途径^[2-3]。目前, 降低材料介电常数研究方法是降低材料自身的极化率, 包括降低分子极化率、电子极化率、离子极化率以及降低材料相对分子密度等。聚酰亚胺以其优异的耐高温、防化学腐蚀性、低吸湿性及低介电常数等性能而应用极广^[4-5]。本文采用化学合成技术, 用聚酰亚胺提高多层布线技术中的信号传输速度, 引入纳米小分子颗粒, 使聚酰亚胺密度减小、介电常数显著下降。

2 实验

收稿日期: 2006 - 12 - 13; 修回日期: 2007 - 04 - 05

基金项目: 陕西理工学院科研基金资助 SLG0614

作者简介: 王铎, 1971 年出生, 硕士, 主要从事化学材料的研究工作

宇航材料工艺 2007 年 第 4 期

2.1 主要原材料

均苯四甲酸酐 (简称二酐, PMDA)、4,4'-二氨基二苯醚 (简称二胺, ODA)、乙酰胺, 均为化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 银浆导电胶, U.S.A; SiC, 平均粒度 $<40 \text{ nm}$ 。

2.2 材料的合成及制备工艺

本实验的总体合成路线见图 1。

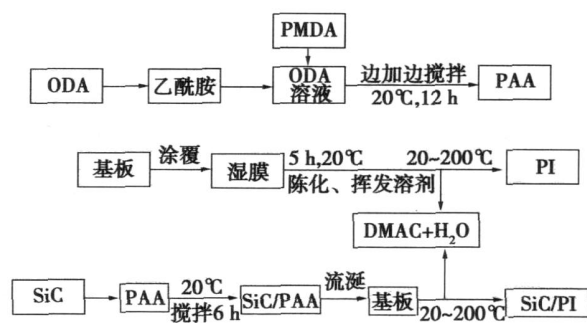


图 1 薄膜制备技术路线

Fig 1 Technology route of film preparation

将二胺加入乙酰胺中,制成透明溶液,加入二酐溶液中,搅拌 12 h,合成聚酰胺酸(PAA);分成若干份加入不同质量的 SiC 纳米颗粒,并加入催化剂,强力搅拌 6 h,得到 SiC/PAA 复合树脂,采用涂覆、流涎法制成树脂湿膜,加热脱水固化,制得 SiC/PI 复合材料,密封备用。合成制备的材料及物理参数见表 1。试样的表面积均为 1 cm^2 。

表 1 材料的编号及物理参数

Tab 1 Serial number and physical parameter of material

试样编号	试样厚度 / μm	SiC 质量分数 /%
1 [#]	41	0
2 [#]	60	0.2
3 [#]	62	0.6
4 [#]	74	1.2
5 [#]	85	2.0
6 [#]	80	3.0

2.3 主要仪器与性能测试

透射电镜: Jem - 3010 型, 日本电子株式会社广州事务所。红外光谱分析仪: IGPRESTIGE - 21, 北京晨辉日升光电技术有限公司。阻抗分析仪: 4284A 型, 重庆德胜仪器设备有限公司; 在 PI 薄膜两表面涂上银浆导电胶, 制成平行板式电容器, 固定面积为 1 cm^2 的正方形, 在阻抗分析仪上进行性能测试, 利用电容与介电常数的关系: $\epsilon = (Cd) / (A \epsilon_0)$, (式中 ϵ_0 为真空介电常数 $= 8.8538 \times 10^{-12}$, C 为电容, d 为 PI 薄膜的厚度, A 为 PI 薄膜的面积) 计算出 ϵ 。电子分析天平: GR SER IES, A & D Compony, Limited; 将材料与基体材料先烘干, 在天平上称量至恒重止, 再将其放进水中进行不同时间的水煮, 取出晾干, 同样烘干恒重。

3 结果与讨论

3.1 介电性能分析

在阻抗分析仪上测试及计算结果见表 2。

表 2 电容与 ϵ 对照表

Tab 2 Comparative table of electric capacity and

编号	C/pF	ϵ	均值
1 [#]	84.1734 ~ 70.3113	3.9 ~ 3.3	3.6
2 [#]	51.3781 ~ 47.8687	3.4 ~ 3.2	3.3
3 [#]	44.2850 ~ 42.8560	3.1 ~ 3.0	3.1
4 [#]	34.8486 ~ 30.0420	2.9 ~ 2.5	2.7
5 [#]	21.0546 ~ 20.8110	2.4 ~ 2.0	2.2

表 2 表明, PI 基体材料 (1[#] 样) 的 ϵ 最大, 为 3.6, 复合材料 (2[#] ~ 5[#]) 的 ϵ 均比基体低, 且随 SiC 含量的增加逐渐降低, 当 SiC 为 2% 时, ϵ 最低, 平均值为 2.2。这说明在 PI 中加入 SiC 后材料的 ϵ 明显降低, 原因是

纳米 SiC 小分子与大分子聚合物相遇后, 进入了聚合物的内部, 使得单位体积内聚合物大分子密度相对降低, 分子极化减小, 下降。

3.2 微观结构分析

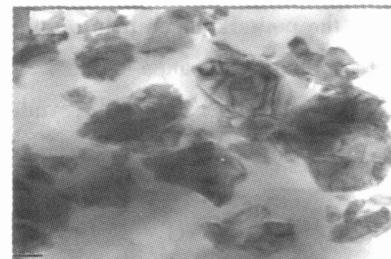
电镜测试结果见图 2。



(a) 1[#] 样



(b) 2[#] 样



(c) 5[#] 样



(d) 不合格试样

图 2 薄膜透射电镜组织

Fig 2 TEM structures of film

图 2 表明, 当掺入 SiC 量较少时, 颗粒分布零散, 体系中大部分是基体材料图 2(a), 团聚现象不明显, 团聚颗粒大小在 0.5 nm 左右。当 SiC 掺入量增多时, 大部分颗粒分散均匀, 同时部分颗粒发生了团聚现象, 当掺入的 SiC 质量分数为 2% 时, 颗粒的团聚轻微, 出现了网络状、多孔型的颗粒 [图 2(b)、(c)], 这是由于聚合物链状结构与 SiC—Si—C—Si—C—作

用的结果,且分布较均匀,团聚颗粒大小为 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。当掺入的 SiC 质量分数为 3% 时,颗粒分布均匀程度明显下降,颗粒的团聚急剧增加,团聚颗粒大小为 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$,多数在 $1.0 \mu\text{m}$ 左右。主要是薄膜在加热亚胺化过程中留下的。当掺入 SiC 量继续增加时材料内部出现了裂痕 [图 2(d)], 主要由于微观颗粒间排斥引起。

3.3 薄膜红外光谱测试分析

红外光谱吸收情况测试见图 3。由图 3 可见,在 3626 和 3494 cm^{-1} 出现了 —C—H 与 —O—H 化膜中存在的杂质也可能对应这一带的吸收,但在峰的宽度和强度上, $2^{\#} \sim 5^{\#}$ 试样皆胜于 $1^{\#}$ 试样;而且随 SiC 含量的增加,这些峰也逐渐增强。 —O—Si—C—Si— 键和环状 —O—Si—C—Si— 键的存在证明了 SiC 颗粒的存在,而这些 SiC 颗粒总是以硅羟基封端的,而 Si—OH 具有极强的化学吸附性,能够与 PI 上面的 —C=O— 形成氢键,在 PI 的大分子与 SiC 小颗粒间形成大量的物理交联点,实现目标杂化。由 PPA 伸展吸收带,表明 PI 分子结构中出现了 SiC 网络化学键或氢键, 1825 cm^{-1} 处为环状结构 —O—Si—C—Si— 的特征吸收峰。不难发现,基体 $1^{\#}$ 试样的 FT-IR 光谱图中也出现了这些峰,这是因为吸收峰对应的化学键并不是唯一的;经仔细观察发现, 1898 cm^{-1} 吸收峰尖锐,这可能与未环化的酞胺酸的拨基伸缩振动重叠有关。另外,在 3485 cm^{-1} 处所出现的 OH 或 N—H 伸缩振动吸收,代表了分子缔合体 OH 非平面摇摆振动,表明该样品中有酸结构的存在,这说明杂化材料还需后处理。在 2942 和 2845 cm^{-1} 处显示出微弱可见的 C—H 伸缩振动吸收,表明样品中还留存有带脂肪族 C—H 键的溶剂杂质。在 3485 cm^{-1} 吸收峰的强度明显减弱,这可能是样品中所留存的未环化的酞胺酸单元的链。

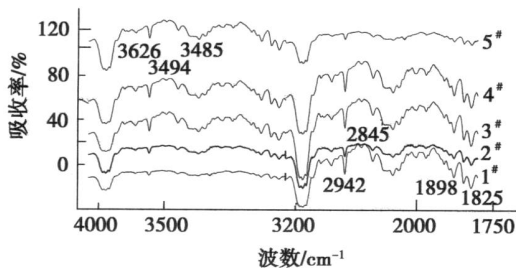


图 3 光谱吸收图

Fig 3 Infrared spectra absorption

3.4 吸湿性能测试分析

化学抗湿性测试结果见图 4,可以看出,所有样品浸入水中后便迅速吸水,均在 $20 \sim 30 \text{ min}$ 达到最

大值,基体与复合材料质量均增加,基体的增幅大。水煮吸湿时间延长,基体与复合材料质量均不变;随 SiC 含量的增加,复合材料吸水率降低,这说明加入 SiC 减少了 PI 大分子链与水分子之间的结合,复合材料的吸湿性能因而提高,吸水性能最好,达 0.6% 左右 ($5^{\#}$ 试样)。

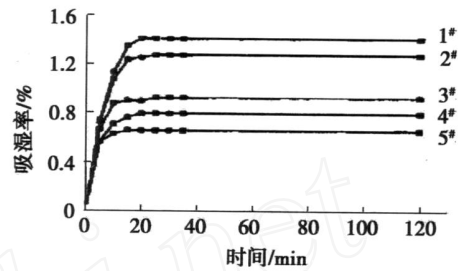


图 4 吸湿性能测试结果

Fig 4 Test result of moisture absorption performance

4 结论

(1) SiC/PAA 是活性较强的 SiC 分子以 —Si—C—Si—C—Si— 形式进攻高分子链,形成以硅羟基封端的 SiC/PAA 杂化结构,是网络化学键或氢键作用的杂化,实验条件下最大掺入量为 2%。

(2) 另一些活性较低 SiC 小分子分散在聚合物复合体系中,形成共聚物,属于杂化复合材料体系,适当延长搅拌时间可使纳米 SiC 分布更均匀, —O—Si—C—Si— 键和环状 —O—Si—C—Si— 键的存在证明了 SiC 颗粒的存在。

(3) 这种材料由于 SiC 分子进入,其密度降低,导致显著降低,平均值为 2.2。

(4) 由于 SiC 分子与聚合物分子相互作用,使得水分子与聚合物的结合机会及结合程度减小,吸水率随之降低,吸水率为 0.6%。

(5) 低吸水率与低吸水性特性将使纳米 SiC/PAA 可能替代 SiO_2 同类材料。

参考文献

- 1 胡爱军. 耐高温聚酰亚胺基体树脂的合成与性能研究. 中国科学院硕士学位论文, 2002
- 2 谭必恩, 益小苏. 航空发动机用聚酰亚胺树脂基复合材料. 航空材料学报, 2001; 21 (1): 55 ~ 62
- 3 Allred R E, Wesson S P, Shin E E. The influence of sizings on the durability of high-temperature polymer composites. High Performance Polymers, 2003; 15 (4): 359 ~ 419
- 4 Chuang K C, Tsotsis T K. 6-Polyimide with phenylethynylendep for 315 ~ 370 applications. High Performance Polymers, 2003; 15 (4): 459 ~ 472
- 5 陈建升, 左红军, 范琳等. 耐高温聚酰亚胺材料研究进展. 宇航材料工艺, 2006; 36 (2): 7 ~ 12

(编辑 吴坚)