

PI/介孔氧化硅复合材料的制备与性能研究^{*}

赵春宝¹ 金 鸿¹ 蒋文俊² 赵 玮¹

(1. 南京信息职业技术学院微电子学院, 南京 210046; 2. 南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094)

摘要 通过四乙氧基硅烷的水解、缩合制备八(四甲基铵)倍半硅氧烷(TMA-POSS), 以 TMA-POSS 为硅源, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂, 制备了六方有序纳米介孔氧化硅。采用原位聚合法制备了聚酰亚胺(PI)/介孔氧化硅复合材料, 并讨论了介孔氧化硅的含量对 PI 材料的介电常数和热稳定性的影响。结果表明, 加入介孔氧化硅有利于降低 PI 的介电常数和提高热稳定性, 当其质量分数为 5% 时, PI/介孔氧化硅复合材料的介电常数可降至 2.69。

关键词 多面体低聚倍半硅氧烷 介孔氧化硅 聚酰亚胺 复合材料

聚酰亚胺(PI)由于拥有极好的耐热性、优异的化学稳定性和力学性能及高阻抗等特性, 已广泛应用于微电子工业以及航空航天等领域^[1-3]。但是, 随着电子产品的高频化、小型化及高密度化, 介电常数在 3.1 ~ 3.5 的常规 PI 已难以满足未来微电子和 IC 等产业发展的需要^[4]。因此, 开发低介电常数、高性能 PI 材料已成为这一领域的研究重点。

目前, 降低 PI 介电常数的有效方法有两种, 一是合成含氟原子的 PI^[5]; 另一种是制备含孔洞结构的 PI。由于后者是利用空气的低介电常数(约 1.06)特性, 在 PI 中引入空气间隙来降低其介电常数, 所以成本较低, 人们已广泛采用。制备纳米多孔 PI 材料的方法包括热降解法^[6]、化学溶剂法^[7]和导入具有孔洞结构的杂化材料^[3, 8]。采用热降解或溶剂溶解的方式制备多孔 PI 过程中, 经常遇到高分子难以完全脱除, 所形成的孔洞封闭性不好, 易产生应力集中、塌陷和团聚等问题, 导致 PI 的理化性能变差。将具有现成孔洞结构的介孔分子筛^[7]或多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)^[8]等杂化材料引入 PI 体系制备低介电常数 PI 材料则可有效避免上述问题。

笔者以八(四甲基铵)倍半硅氧烷(TMA-POSS)为硅源, 合成六方有序介孔氧化硅材料, 并将其引入 PI 体系制备出低介电常数复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

均苯四甲酸酐(PMDA): 分析纯, 上海化学试剂公司;

4,4'-二胺基二苯醚(ODA): 分析纯, 上海化学试剂公司;

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB): 分析纯, 上海化学试剂公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc): 分析纯, 南京化学试剂厂;

四乙氧基硅烷(TEOS): 分析纯, 上海化学试剂公司。

1.2 主要仪器

超导核磁共振(NMR)仪: DRX300MHz 型, 德国 Bruker 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: MB-154S 型, 加拿大 Bomem 公司;

X 射线衍射(XRD)仪: AXS D8 型, 德国 Bruker 公司;

透射电子显微镜(TEM): JEM2100 型, 日本 Jeol 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JEOL-6380LV 型, 日本 Jeol 公司;

阻抗分析仪: Agilent-4294 型, 美国安捷伦公司;

热重(TG)分析仪: TGA/SDTA 851° 型, 瑞士 Mettler Toledo 公司。

1.3 试样制备

(1) TMA-POSS 的合成

按文献[9, 10]的方法合成, 将 20.8 g(0.1 mol) TEOS 滴加到搅拌的 91 mL(0.1 mol) 四甲基氢氧化铵水溶液中, 在室温下反应 24 h, 再于 60℃ 反应 10 h, 浓缩、结晶, 然后经丙酮洗涤和真空干燥, 得到 TMA-POSS 白色结晶, 其结构如图 1 所示。

(2) 基于 POSS 的纳米介孔氧化硅材料的制备

^{*} 江苏省高技术研究计划资助项目(BG2007047)、南京信息职业技术学院基金重点资助项目(YKJ08-007)

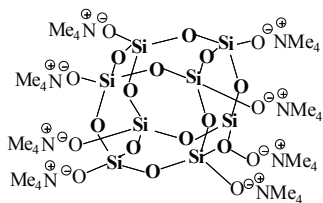


图1 TMA-POSS 的结构图

将准确称取的 CTAB 溶于 34 mL 去离子水中,待完全溶解后缓慢滴加到 34 mL 含 2.0 g TMA-POSS 的水溶液中,用 NaOH 水溶液调节 pH 值至 12,继续搅拌 2 h,室温下静置 24 h,经 40℃ 温水多次离心洗涤后,60℃ 真空干燥,得白色纳米介孔氧化硅粉末。粉末中的模板剂在索氏提取器中经盐酸乙醇溶液萃取脱除。

(3) PI/介孔氧化硅复合材料的制备

向三口烧瓶中加入计量的介孔氧化硅和 30 mL DMAc 溶液,并将其放入超声震荡器中分散 30 min,接着加入 2.0 g ODA,在 N_2 保护下机械搅拌,待完全溶解后缓慢分批加入 2.18 g PMDA。在室温条件下搅拌至粘度明显增大后继续搅拌 2 h,得到粘性的聚酰胺酸溶液(PAA)。将该溶液涂覆在干净的玻璃板上,在 80℃ 真空条件下干燥 1 h,以除去大部分溶剂,然后进行热处理。处理的程序为: 80℃/12 h、120℃/1 h、150℃/1 h、200℃/1 h、250℃/2 h、270℃/1 h。自然冷却后,取下 PI 膜,得到 PI/介孔氧化硅复合材料。

1.4 测试与表征

NMR 测定: ^{29}Si NMR 以六甲基二硅醚为内标,氘代甲醇为溶剂, ^1H NMR、 ^{13}C NMR 以 DSS 为内标,氘水为溶剂;

FTIR 测定: KBr 压片,分辨率 2 cm^{-1} ,重复扫描 16 次;

XRD 测试: CuK_α 靶, $\lambda = 0.154\ 056\text{ nm}$, 40 kV, 200 mA;

TEM 观察: 纳米介孔氧化硅用乙醇溶液分散后附于铜网上测试,加速电压 200 kV;

SEM 观察: 纳米介孔氧化硅表面喷金后用 SEM 观察并拍照;

介电常数测试: 50 MHz, 室温;

TG 测试: 在 N_2 气氛下以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 50℃ 加热到 800℃。

2 结果与讨论

2.1 TMA-POSS 的结构表征

图 2 为 TMA-POSS 的 FTIR 谱图。由图 2 可看

出, TMA-POSS 中含有四甲基铵根离子、Si—O 键、水、羟基等基团, 其中 $1\ 488$ 、 $1\ 404$ 、 946 cm^{-1} 等处为四甲基铵根离子的吸收峰, $1\ 454$ 、 669 等处为 Si—O 键的吸收峰, $1\ 020\text{ cm}^{-1}$ 处出现 Si—O—Si 键反对称伸缩振动吸收峰。图 3 为 TMA-POSS 的 NMR 谱图。图 3a 中, $\delta = -99.2$ 处有一单峰, 是笼型骨架上 ^{29}Si 的化学位移, $\delta = -110$ 附近有一个宽峰, 这是由核磁玻璃管中的硅引起的, 在 ^{29}Si NMR 测试中经常会出现; 图 3b 中仅出现两个单峰, $\delta = 3.16$ 为 Me_4N 基团的甲基质子峰, $\delta = 4.80$ 为水峰; 图 3c 中 $\delta = 55.9$ 为 Me_4N 基团中的甲基上 ^{13}C 峰。

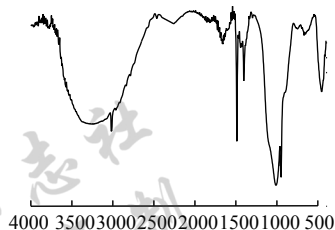
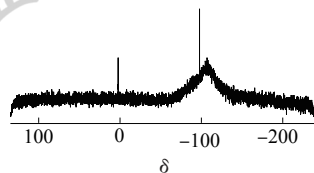
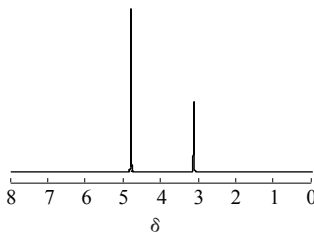


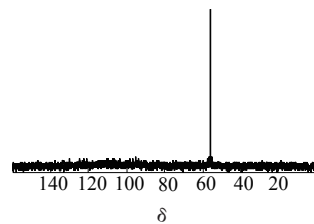
图2 TMA-POSS 的 FTIR 谱图



(a)



(b)



(c)

a— ^{29}Si NMR; b— ^1H NMR; c— ^{13}C NMR

图3 TMA-POSS 的 NMR 谱图

2.2 纳米介孔氧化硅结构表征

图 4 为 $n(\text{POSS})/n(\text{CTAB}) = 1:1$, 制备的纳米介孔氧化硅的 XRD 谱图。由图 4 可看出, 在 2θ 为 $2^\circ \sim 3^\circ$ 处有一个很强的衍射峰, 这对应着介孔氧化

硅的(100)特征峰,在 $3.5^{\circ} \sim 5.5^{\circ}$ 还出现 2 个小的衍射峰,是典型的六方介孔材料的特征峰(空间群为 $p6mm$)。

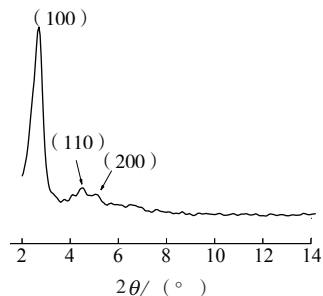
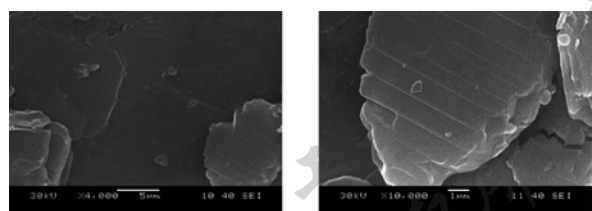


图 4 纳米介孔氧化硅的 XRD 图

图 5 为纳米介孔氧化硅的 SEM 照片。由图 5 可以看出,有序介孔氧化硅堆砌成片层结构,片层的厚度大约在 $(0.5 \sim 1) \mu\text{m}$ 。图 6 是纳米介孔氧化硅萃取后的 TEM 图,其中六方结构清晰可见。从 XRD 和 TEM 图均可证明实验所得的纳米介孔氧化硅是一种具有高度有序六方结构的介孔材料。

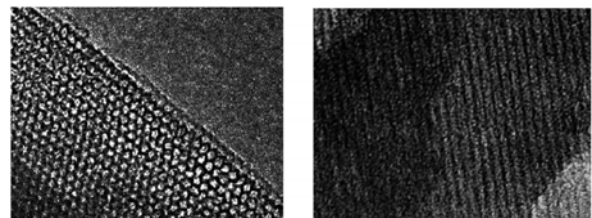


(a)

(b)

a—放大 4 000 倍; b—图 a 的局部放大,10 000 倍

图 5 纳米介孔氧化硅的 SEM 照片



(a)

(b)

a—电子束垂直于孔道方向; b—电子束平行于孔道方向

图 6 纳米介孔氧化硅的 TEM 照片

目前,有关介孔氧化硅的形成机理已有多种模型^[11],但在有序介孔材料形成过程中,几乎都经历了硅物种的缩合反应。笔者以离子型 TMA-POSS 为硅源,在碱性条件下制备介孔氧化硅时,主要是通过离子交换自组装形成,不存在硅物种的缩合。

2.3 PI/介孔氧化硅复合材料的介电性能

图 7 示出纳米介孔氧化硅含量对 PI/介孔氧化硅复合材料介电常数的影响。由图 7 可以发现,复合材料的介电常数随介孔氧化硅含量的增加而呈现先降低后升高的变化趋势。纯 PI 的介电常数为

3.42,当介孔氧化硅的质量分数为 5% 时,复合材料的介电常数降至 2.69;再继续增加介孔氧化硅的含量时,复合材料的介电常数开始上升。复合材料的介电常数降低与其自由体积和相对孔隙率有关^[12]。基于 POSS 的介孔氧化硅本身具有两种不同尺度的孔结构,孔隙率较高。当引入 PI 体系后,由于介孔氧化硅的空间结构的位阻效应,导致 PI 分子链堆砌不紧密,使得自由体积增大,相对孔隙率提高,复合材料中将会导入更多的空气,有利于 PI 介电常数的降低。而继续增加介孔氧化硅的含量导致复合材料介电常数上升的主要原因是过多的介孔氧化硅更容易在 PI 中聚集,难以均匀分散,降低了 PI 中的空气体积。

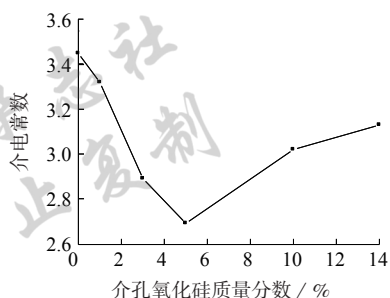
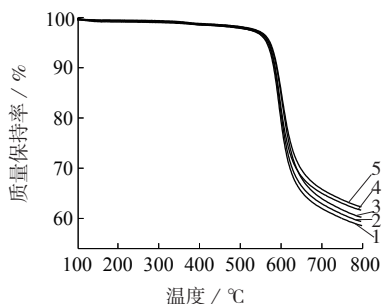


图 7 介孔氧化硅含量对 PI/介孔氧化硅复合材料介电常数的影响

2.4 PI/介孔氧化硅复合材料的热性能

图 8 是 PI/介孔氧化硅复合材料的 TG 曲线,测试的温度范围为 $100 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。由图 8 可以看出,纯 PI 及其复合材料均表现出良好的热稳定性,不同介孔氧化硅含量的复合材料的热分解过程比较相似,均在 550°C 左右出现一个明显的热分解过程。随着介孔氧化硅含量的增加,复合材料的热稳定性有一定提高,质量分数为 10% 的介孔氧化硅的复合材料热分解温度(5% 失重时的热分解温度)为 571.6°C ,比纯 PI 提高约 7°C ,说明介孔氧化硅与 PI 基体之间具有较好的相容性。同时,复合材料在高温区域($>650^{\circ}\text{C}$)的热稳定性提高更为明显,这主要是由



1—0%; 2—2.5%; 3—5%; 4—10%; 5—14%

图 8 不同介孔氧化硅含量的 PI/介孔氧化硅复合材料的 TG 曲线

于形成的二氧化硅残余率的增加所致,这对提高 PI 材料的阻燃性能也有一定的帮助。

3 结论

通过四乙氧基硅烷的水解、缩合制备了 TMA-POSS。以 TMA-POSS 为硅源,CTAB 为模板剂,制备了具有六方有序结构的纳米介孔氧化硅材料。纳米介孔氧化硅的引入能明显降低 PI 材料的介电常数。PI/介孔氧化硅复合材料的介电常数随介孔氧化硅含量的增加而呈现先减小后增大的趋势。当介孔氧化硅质量分数为 5% 时,PI/介孔氧化硅复合材料的介电常数可降至 2.69。PI/介孔氧化硅复合材料介电常数的降低主要原因是加入介孔氧化硅导致 PI 的自由体积增大和相对孔隙率提高。加入介孔氧化硅还有利于提高 PI 的热稳定性。

参考文献

- [1] Huang Junchao, He Chaobin, Yang Xiao, et al. Polyimide/POSS nanocomposites: Interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties[J]. Polymer, 2003, 44(16): 4491 - 4499.
- [2] 陈义旺, 聂华荣, 谌烈, 等. 接枝聚合制备具有超低介电常数聚酰亚胺纳米复合物材料[J]. 高分子学报, 2005(6): 807 - 812.
- [3] Lin Jingjing, Wang Xiaodong. Novel low- k polyimide/mesoporous silica composite films: Preparation, microstructure, and properties [J]. Polymer, 2007, 48(1): 318 - 329.
- [4] Wang Z B, Mitra A, Wang H T, et al. Pure silica zeolite films as

- low- k dielectrics by spin-on of nanoparticle suspensions[J]. Adv Mater, 2001, 13(19): 1463 - 1466.
- [5] Vora R H, Gopala Krishnan P S, Goh S H, et al. Synthesis and properties of designed low- k fluoro-copolyetherimides. Part I[J]. Adv Funct Mater, 2001, 11(5): 362 - 373.
- [6] Cha H J, Hedrick J, Dipietro R A, et al. Structure and dielectric properties of thin polyimide films with nanofoam morphology[J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(14): 1930 - 1932.
- [7] Jiang Lizhong, Liu Jiugui, Wu Dezhen, et al. A methodology for the preparation of nanoporous polyimide films with low dielectric constants[J]. Thin Solid Films, 2006(1): 241 - 246.
- [8] Lee Y J, Huang J M, Kuo S W, et al. Low-dielectric, nanoporous polyimide films prepared from PEO - POSS nanoparticles[J]. Polymer, 2005, 46(23): 10056 - 10065.
- [9] Hasegawa I, Sakka S, Sugahara Y. Silicate anions formed in tetramethylammonium silicate methanolic solutions as studied by ^{29}Si nuclear magnetic resonance[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1989(4): 208 - 210.
- [10] 胡春野, 覃燕, 袁长友. 笼形八聚(三甲基硅氧基)倍半硅氧烷的合成[J]. 科学通报, 1999, 44(17): 1817 - 1820.
- [11] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. J Am Chem Soc, 1992, 114(27): 10834 - 10843.
- [12] Leu C M, Chang Y T, Wei K H. Synthesis and dielectric properties of polyimide-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites via POSS-diamine [J]. Macromolecules, 2003, 36(24): 9122 - 9127.

STUDY ON PREPARATION AND PERFORMANCES OF POLYIMIDE/MESOPOROUS SILICA COMPOSITES

Zhao Chunbao¹, Jin Hong¹, Jiang Wenjun², Zhao Wei¹

(1. Faculty of Microelectric Engineering, Nanjing College of Information Technology, Nanjing 210046, China;

2. Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT Octa(tetramethylammonium)-polyhedral oligomeric silsesquioxane (TMA-POSS) was synthesized by the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane. The mesoporous silica with well-ordered hexagonal pore structure was prepared using TMA-POSS as the silicon source and hexadecyltriethylammonium bromide(CTAB) as the template. Polyimide/mesoporous silica composites were prepared by in-situ polymerization. The effects of mesoporous silica content on the dielectric constant and thermal stability of polyimide were discussed. The results showed that the addition of mesoporous silica was propitious to reduction in dielectric constant and improvement in thermal stability for PI composites. The dielectric constant of the composite could be reduced to 2.69 by incorporating 5% mesoporous silica.

KEYWORDS POSS, mesoporous silica, polyimide, composite

新一代高抗冲共聚甲醛即将上市

日前,塞拉尼斯公司旗下的泰科纳工程聚合物公司推出新一代改性共聚甲醛(Hostaform POM)。这种高抗冲共聚甲醛产品性能优于以往冲击改性共聚甲醛和尼龙产品,可满足客户对制品抗冲击和力学性能不断升级的需求。

新一代高抗冲共聚甲醛的抗冲击性能比现有最好的冲击改性 POM 提高一倍,熔接线强度比 POM 提高 3 倍以上。它与冲击改性的尼龙相比,具有更好的尺寸稳定性,更高的刚度和热变形温度。这种超高抗冲击性能共聚甲醛产品将在今年第 4 季度实现商业化生产。(中化)