

PI 介电复合材料的研制及其应用研究

王铎

(陕西理工学院, 汉中 723001)

摘要 以 2,2-二(3,4-邻苯二甲酸酐)-4,1,1,3,3,3-六氟丙烷和 2,2'-双(三氟甲基)联苯胺和纳米 SiC 为主要原料制备了聚酰亚胺(PI)及其不同纳米 SiC 含量的 PI/纳米 SiC 复合材料,利用阻抗分析仪、傅立叶变换红外光谱仪、透射电子显微镜等对其进行了性能测试及表征。研究表明,当纳米 SiC 的质量分数为 20% 时,PI/纳米 SiC 复合材料的介电常数最低可达 2.0,较目前常用介电材料的介电性能显著提高,可用于陶瓷电容器等的制备。

关键词 聚酰亚胺 碳化硅 介电常数

近年来集成电路技术呈高速发展态势,电路的集成度越来越高。据预测,未来几年集成电路的特征尺寸将达到 50 nm^[1-3]。但电路集成度的不断提高却带来了信号传送延时、噪声干扰和功率耗散增大等一系列问题,即 RC 延迟效应^[4]。为了降低集成电路的 RC 延迟效应,除采用铜线代替传统的铝线作集成电路的连接线以降低导线的电阻率外,还可采用低介电常数的材料替代传统的 SiO₂ (介电常数 $\epsilon=4.2 \sim 4.4$) 作为集成电路的层间材料,于是制备低介电常数的材料成为人们研究的一个热点^[5-6]。

笔者采用具有低摩尔极化度、高自由体积的 2,2-二(3,4-邻苯二甲酸酐)-4,1,1,3,3,3-六氟丙烷(以下简称“6FCDA”)和 2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFDB)为单体制备了聚酰亚胺(PI),并在其中加入纳米 SiC 制备了不同纳米 SiC 含量的 PI/纳米 SiC 复合材料,以期成为集成电路传统层间材料 SiO₂ 的替代产品。目前所制备的 PI/纳米 SiC 复合材料已用于陶瓷电容器、独石电容器等的生产。

1 实验部分

1.1 主要原材料

6FCDA、TFDB: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

N,N'-二甲基乙酰胺(DMAC): 分析纯, 天津化学试剂有限公司;

纳米 SiC: 上海沪正纳米科技公司;

氧化钙: 分析纯, 上海市奉贤诚试剂厂。

1.2 仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: VERTEX70 型, 德国布鲁克公司;

透射电子显微镜(TEM): JEM-3010 型, 日本电子株式会社广州事务所;

电子分析天平: GR-200 型, 日本 A&D 有限公司;

阻抗分析仪: 4284A 型, 重庆得胜仪器设备有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101 型, 北京科伟永兴仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 6FCDA 放入 220℃ 干燥箱中干燥 4 h 取出, 密封备用; 将 TFDB 在研钵中研细, 放入 80℃ 干燥箱中干燥 2 h 取出, 密封备用; 将 DMAC 倒入烧杯中, 加入打磨光亮的镁条进行去水处理 2 h, 将粉末状氧化钙于 220℃ 下烘干 1 h 后, 放进 DMAC 中, 对 DMAC 进行脱酸处理, 最后过滤, 保存滤液。

取上述滤液 20.00 mL 于三口烧瓶中, 加入 2.3798 g TFDB, 开启搅拌器待其完全溶解后, 将 2.6012 g 6FCDA 在 5 min 内少量多次地加入三口烧瓶中, 搅拌 6 h 以上, 得到聚酰胺酸(PAA)。将 PAA 分成若干份, 分别加入不同用量的纳米 SiC, 继续搅拌 4 h 以上, 得到 PAA/SiC 胶体溶液, 将胶体溶液倾倒在经铬酸洗液及酒精等有机溶剂处理过的玻璃板上, 使之均匀铺开, 得到平整的湿膜, 在 20℃ 下陈化 2.5 h, 使溶剂充分挥发, 最后进行加热固化得到 PI/纳米 SiC 复合材料薄膜。

1.4 性能测试

采用水煮法进行吸水性能测试;

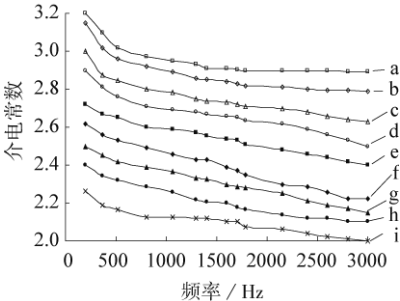
采用 TEM 观察薄膜的微观形貌并进行拍照;

利用阻抗分析仪测试薄膜的电容, 介电常数 ϵ 根据公式 $\epsilon = (Cd)/(A\epsilon_0)$ 计算得到。式中 ϵ_0 为真空介电常数, 其值为 8.85×10^{-12} F/m; C 为电容; d 为薄膜的厚度; A 为薄膜的面积。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiC 用量对材料介电性能的影响

图 1 示出不同纳米 SiC 含量的 PI/纳米 SiC 复合材料的介电常数随频率的变化曲线。由图 1 可以看出,材料的介电常数均随纳米 SiC 用量的增加和测试频率的增大而减小,其中纯 PI 材料的介电常数最大,纳米 SiC 的质量分数为 20% 时,PI/纳米 SiC 复合材料的介电常数最小,降至 2.0。由于 PI 与纳米 SiC 之间存在分子排斥作用,纳米 SiC 的用量不能无限地增加。本研究选取纳米 SiC 的质量分数为 20%。

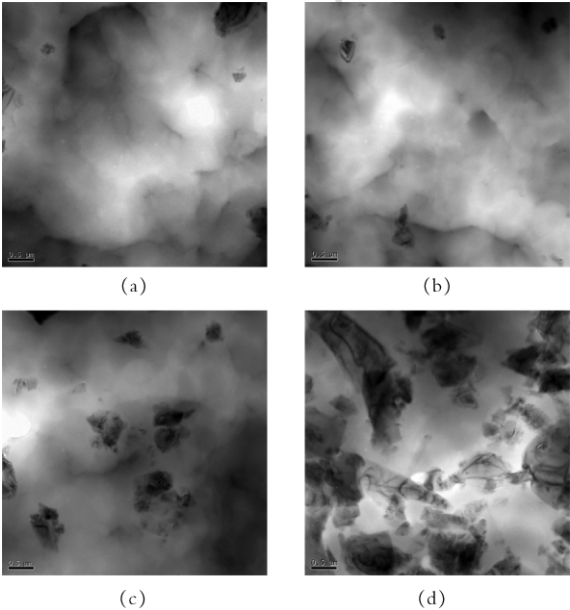


纳米 SiC 质量分数: a—无; b—1%; c—5%; d—8%; e—12%; f—15%; g—16%; h—18%; i—20%

图 1 不同纳米 SiC 含量的材料的介电常数随频率的变化曲线

2.2 PI/纳米 SiC 复合材料的微观形貌

图 2 为不同纳米 SiC 含量的 PI/纳米 SiC 复合材料的 TEM 照片。



纳米 SiC 质量分数: a—1%; b—8%; c—16%; d—20%

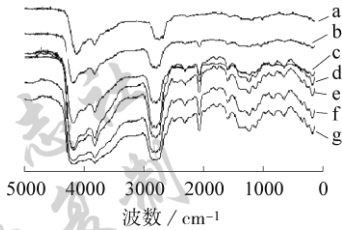
图 2 不同纳米 SiC 含量的 PI/纳米 SiC 复合材料的 TEM 照片

由图 2 可知,低分子纳米 SiC 与高分子 PI 可以形成稳定的复合体系,当纳米 SiC 含量较低时,其在

PI 中零散分布,并与 PI 分子间形成氢键结构;随着纳米 SiC 含量的增加,体系中未形成氢键结构的 PI 大分子数量随之降低,低分子 SiC 在体系中密集分布,最终在 PI 中形成网络状结构(图 2d)。

2.3 PI/纳米 SiC 复合材料的 FTIR 谱图

图 3 示出不同纳米 SiC 含量的 PI/纳米 SiC 复合材料的 FTIR 谱图。由图 3 可以看出,纯 PI 在 $3\,700\text{ cm}^{-1}$ 处没有吸收峰,而含纳米 SiC 的 PI 复合材料在此处均出现了一个较宽、较弱的吸收峰。该吸收峰为纳米 SiC 与 PI 的分子间氢键伸缩、弯曲振动峰;在 $1\,823\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰说明 PI/纳米 SiC 复合材料的固化较彻底。



纳米 SiC 质量分数: a—20%; b—18%; c—16%; d—12%; e—5%; f—1%; g—无

图 3 不同纳米 SiC 含量的 PI/纳米 SiC 复合材料的 FTIR 谱图

2.4 PI/纳米 SiC 复合材料的吸水性能

表 2 列出几种 PI/纳米 SiC 复合材料的吸水率。由表 2 可以看出,在水煮 5 min 时所有复合材料的吸水率完全相同,水煮 20 min 以后,各复合材料的吸水率几乎不再发生变化;复合材料的吸水率随纳米 SiC 含量的增加而减小,其中纳米 SiC 质量分数为 20% 的复合材料的吸水率最低,达 0.45%。

表 2 几种 PI/纳米 SiC 复合材料的吸水率 %

纳米 SiC 质量 分数 / %	水煮时间 / min				
	5	10	20	30	40
1	0.2	1.08	1.30	1.30	1.30
5	0.2	1.06	1.30	1.30	1.30
8	0.2	0.75	1.12	1.12	1.12
12	0.2	0.68	0.72	0.72	0.72
15	0.2	0.60	0.68	0.68	0.68
20	0.2	0.52	0.45	0.45	0.45

2.5 PI/纳米 SiC 复合材料的应用

表 3 列出分别采用 PI/纳米 SiC 复合材料薄膜、聚丙烯金属化薄膜制备的陶瓷电容器、独石电容器的性能比较。由表 3 可以看出,采用 PI/纳米 SiC 复合材料薄膜制造的电容器的绝缘电阻为 $20\,000\text{ M}\Omega$,比目前市场上常用的聚丙烯金属化薄膜电容器的绝缘电阻增大了 $5\,000\text{ M}\Omega$,性能得到显著提高。

另外,还可利用 LB 膜技术将 PI/纳米 SiC 复合材料沉积到碳钢表面。它对碳钢有很好的缓蚀作用。据测试,单层分子膜的缓蚀效率可达 85%,3~5 层膜的缓蚀效率可达 98% 以上。而且 PI/纳米 SiC 复合材料与金属的线膨胀系数相近,可以在很大的温度范围内对金属起到保护作用。

表 3 两种不同介电材料电容器的性能比较

性能	聚丙烯金属化薄膜	PI/纳米 SiC 复合材料薄膜
额定电压 /V	50/63/100	50/63/100
容量范围 / μF	0.001~1.0	0.001~1.0
容量偏差 /%	$\pm 5/\pm 10/\pm 20$	$\pm 5/\pm 10/\pm 20$
耐电压	1.6 UR(5s)	1.6 UR(5s)
损耗角正切 (20℃,1 kHz)	≤ 0.010	≤ 0.006
绝缘电阻 / $\text{M}\Omega$ (CR $\leq 0.33\ \mu\text{F}$, 20℃,1 min)	$\geq 15\,000$	$\geq 20\,000$

3 结论

- (1) PI/纳米 SiC 复合材料的介电常数随纳米 SiC 含量的增加而减小,当 SiC 质量分数为 20% 时,PI/纳米 SiC 复合材料的介电常数降至 2.0。
- (2) 纳米 SiC 在 PI 基体中能很好地分散而形成稳定的复合材料体系。
- (3) 随纳米 SiC 含量的增加,PI/纳米 SiC 复合

材料的吸水率不断减小,其中纳米 SiC 质量分数为 20% 时,水煮 20 min 后其吸水率最低达 0.45%。

(4) 采用 PI/纳米 SiC 复合材料薄膜制造的电容器较之聚丙烯金属化薄膜电容器的性能得到显著提高。

参考文献

[1] Mu Daobin, Ying Jin. Study of an oxidized Al substrate for electronic pack aging[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2000, 11(3): 239 - 242 .

[2] 菅沼克昭. 欧州の環境規制と世界の實用化に向け鉛フリはんだの技術動向 [J]. 電子材料(日), 2003(5): 2 - 10 .

[3] Masayuki Kitajima, Tadaaki Shono. Department of the Tin-Zinc-Aluminum(Sn-Zn-Al) solder alloys[C] // International Conference on Electronics Packaging. Tokyo: IMAPS Japan/JIEP/IEEE CPMT Society Japan, 2003: 339 - 344 .

[4] Fu G, Chandra A, Guha S, et al. A plasticity based model of material removal in chemical mechanical polishing (CMP) [J]. IEEE Trans Semicon Mfg, 2001, 14(4): 406 - 417 .

[5] Zhao B, Shi F G. Chemical mechanical polishing in(nm/min) IC processes: New fundamental insights[J]. Int J CMP, 2000, 31(1): 13 - 25 .

[6] Xu Congkang, Xu Guoding, Liu Yingkai, et al. Preparation and characterization of SnO₂ nanorods by thermal decomposition of SnC₂O₄ precursor [J]. Scripta Mater, 2002, 46(11): 789 - 794 .

DEVELOPMENT OF PI DIELECTRIC COMPOSITES AND ITS APPLICATION

Wang Duo

(Shanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

ABSTRACT PI is made up of 6FCDA and TFDB by chemical synthesis, and the composites of different nano-SiC content is prepared by adding nano-SiC into PI. The composite is characterized by impedance analysis, IR and TEM. The results show that the permittivity of composite reaches 2.0 when nano-SiC content is 20%, which is obviously higher than those of common dielectric material. This material can be applicated in the production of ceramic capacitors.

KEYWORDS polyimide, SiC, permittivity

高 效 纳 米 成 核 剂

- 属稀土类纳米材料,能在较高温下诱导高分子结晶,晶核的生成速度快,晶核细小。
- 提高高分子材料的综合性能,使材料的韧性、抗冲击性、拉伸强度、耐高低温性、耐磨性、气密封性等得到较大提高;脱模快,提高加工效率。
- 产品具有用量少、脱模快、效率高、效果好、无毒无味的优点(仅用 0.1% ~0.5%),将给用户带来高质量的产品和良好的经济效益。
- 适用于结晶型高分子材料,如 PA6、PET、PBT、PP、PLA、POM 等。

免费样品 欢迎试用

广东惠州瑞尔化学科技有限公司

电话:0752 - 3619845, 13902628056 传真:0752 - 3619845, 2533855 <http://www.rare-chem.com>