

热固性聚酰亚胺复合材料的制备及性能研究

王 铎

(陕西理工学院化学学院, 汉中 723001)

摘要 以均苯四甲酸二酐、二胺基二苯醚、*N,N'*-二甲基乙酰胺及纳米 SiC 为原料, 经加热固化等工艺制备了热固性聚酰亚胺(PI) / 纳米 SiC 复合材料。经测试, 该复合材料的介电常数和吸水率均比纯 PI 明显降低, 且复合材料中低分子纳米 SiC 均匀分散到 PI 内部, 形成网络状杂化复合体系。

关键词 热固性聚酰亚胺 纳米碳化硅 复合材料 介电常数 吸水率

在微电子材料领域的研究中, 具有极好热稳定性、耐湿性的二氧化硅(SiO₂) 一直是金属互联线路间使用的主要介电绝缘材料, 而金属铝则是芯片中电路互联导线的主要材料^[1-2]。然而, 随着集成电路技术的进步, 具有高速度、高器件密度、低功耗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, 寻找其它低介电常数的材料来替代目前广泛使用的 SiO₂ 是减少 RC 延迟的一条重要途径^[3]。目前, 降低材料介电常数的方法是降低材料自身的极化率^[4], 包括降低分子极化率、电子极化率、离子极化率及降低材料相对分子密度等。

聚酰亚胺(PI) 在微电子封装材料行业中以其优异的耐高温、耐化学药品性、低吸水性及低介电常数等特性而应用极广, 特别是 PI 的低介电常数提高了多层布线技术中的信号传输速度^[5]。常见的 PI 分为热固性与热塑性两大类。热固性 PI 因成型加工方面的原因而受到一定的局限。笔者在较低温度下对聚酰胺酸(PAA) 进行加热固化, 大大降低了成型难度, 制成的 PI 基复合材料的介电常数与吸水率均明显比 SiO₂ 低。

1 实验部分

1.1 主要原材料

均苯四甲酸二酐、4,4'-二氨基二苯醚、*N,N'*-二甲基乙酰胺(DMAC) : 均为化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

银浆导电胶: 10T[#] 10907. 22, SPI[#] 5002, 合肥开尔纳米技术发展有限公司;

纳米 SiC: 粒度分布均匀、性能稳定, 外观颜色为绿色, 立方晶型, 其性能见表 1, 上海沪正纳米科技公司。

表 1 纳米 SiC 的性能

项 目	数 值
纯度 / %	> 99
游离硅含量 / %	< 0. 2
氯含量 / %	0. 009
总含氧量 / %	< 0. 61
平均粒度 / nm	< 40
比表面积 / m ² · g ⁻¹	> 90
松装密度 / g · cm ⁻³	0. 05
理论密度 / g · cm ⁻³	3. 21
莫氏硬度	9. 5 ~9. 75
介电常数	9. 0

1.2 主要仪器及设备

阻抗分析仪: 4284A 型, 测试频率 20 Hz ~1 MHz, 基本精度 0. 05%, 6 位数字分辨率, 恒定的 V 或 I 测试信号电平, 20Vrms 电平选件(选件 001) , 用 Alilent 42841A 进给出 40Ade, 重庆德胜仪器设备有限公司;

透射电子显微镜(TEM) : Jem - 3010 型, 最高加速电压 300 kV, 日本电子株式会社广州事务所;

红外光谱分析(IR) 仪: IGPRESTIGE - 21, 北京晨辉日升光电技术有限公司;

电子分析天平: GR SERIES, 日本 A&D 有限公司;

强力机械搅拌机: 76 - 1 型恒温玻璃水浴电动搅拌器, 电压 220 V, 电流 0. 35 A, 频率 50 Hz, 输出功率 25 W, 转速 200 ~4 000 r/min, 上海标本模型制造厂;

电热鼓风恒温箱: 101 型, 北京科伟永兴仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 4,4'-二氨基二苯醚加入 DMAC 中, 制成澄清、透明溶液, 在强力搅拌下将均苯四甲酸二酐加入

溶液中, 搅拌 12 h, 合成 PAA。将其分成若干份, 加入不同质量分数的纳米 SiC 粒子, 并加入催化剂, 强力搅拌 6 h, 得到 PAA/纳米 SiC 树脂, 采用涂覆、流涎法制成 PAA/纳米 SiC 湿膜。取两份相同的 PAA/纳米 SiC 复合湿膜, 分别采用两种方法加热固化, 一种是将复合湿膜置于 200℃ 的恒温箱中加热固化, 制成 PI/纳米 SiC 复合材料试样; 另一种是设定电热鼓风恒温箱的升温速度为 20℃/30 min, 从室温开始, 在每次设定的温度下保持恒温 30 min, 加热脱水固化, 直至 200℃ 为止, 制得 PI/纳米 SiC 复合材料试样。纯 PI 及 PI/纳米 SiC 复合材料试样的制备工艺如图 1 所示。不同 SiC 含量的试样规格列于表 2。

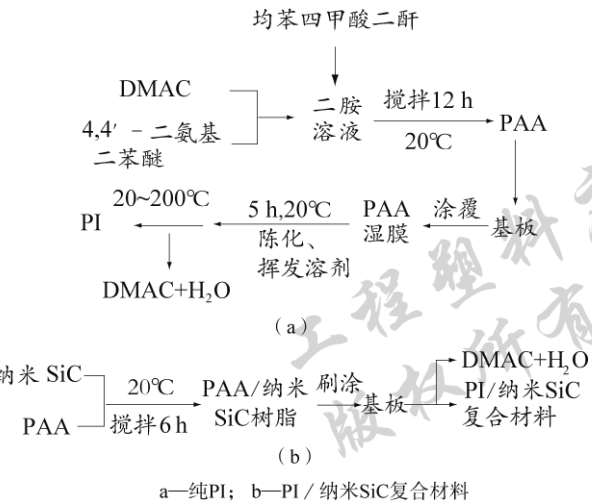


图 1 纯 PI 及 PI/纳米 SiC 复合材料试样制备工艺

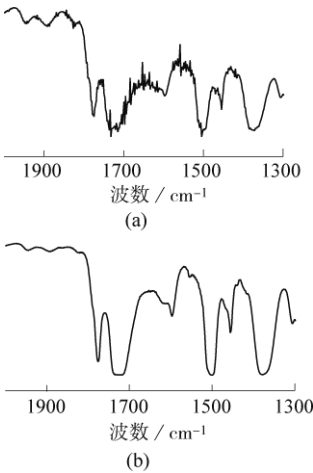
表 2 不同 SiC 含量的试样规格

项 目	编 号					
	a	b	c	d	e	f
纳米 SiC 质量分数 / %	0	0.2	0.4	0.8	1.6	2.0
表面尺寸 / cm ²	1	1	1	1	1	1
厚度 / μm	35.415	11.123	10.556	30.496	50.862	52.644

2 结果与讨论

2.1 固化工艺优化分析

分别采用常规单一温度加热法及不同温度连续加热法对 PAA 湿膜进行加热脱水成环, 并将制得的 PI/纳米 SiC 复合材料在 IR 仪上进行测试, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 不同温度连续加热固化产物的红外吸收峰均明显比单一温度加热固化产物的吸收峰强。这是因为连续加热时试样受热均匀, 且内外部均受热充分, 亚胺化更加完全, 图 2 中两个试样在 1378、1502、1598 cm⁻¹ 处的吸收峰强弱差别非常明显, 所以连续加热固化比单一加热固化效果好。



a—单一温度加热试样; b—连续加热试样

图 2 红外吸收对照图

取两份纳米 SiC 质量分数为 2.0% 的 PAA 湿膜, 一份经单一温度加热固化, 另一份经连续加热固化, 将制成的 PI/纳米 SiC 复合材料在阻抗分析仪上进行测试, 结果如表 3 所示。

表 3 单一温度固化与连续加热固化试样的电容与介电常数

项 目	单一温度固化	连续加热固化
电极面积 / cm ²	1	1
电极厚度 / μm	45.999	45.999
电容 / 10 ⁻¹² F	51.969 1 ~ 48.119 5	4.619 5 ~ 4.064 8
平均介电常数 ε	2.6	2.2

由表 3 可知, 相同的物料配比条件下, 连续加热固化后的 PI/纳米 SiC 复合材料明显比单一温度加热固化后的 PI/纳米 SiC 复合材料的平均介电常数低, 故采用连续加热固化工艺。

2.2 PI/纳米 SiC 复合材料的介电性能

在 PI/纳米 SiC 复合材料试样两表面涂上银浆导电胶, 制成充有 PI/纳米 SiC 复合材料的平行板式电容器, 固定面积为 1 cm² 的正方形, 在阻抗分析仪上进行性能测试, 得到一系列电容数值如图 3 所示。

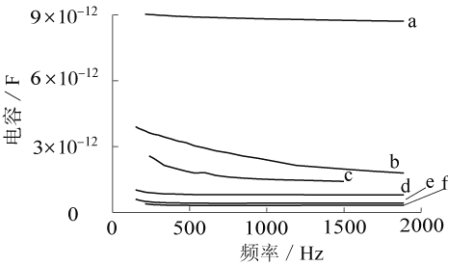


图 3 各试样的电容与频率的关系曲线

通常, 材料的电容 C 与介电常数 ε 的关系为:

$$\epsilon = (Cd)/(A \epsilon_0)$$

式中: d——材料的厚度;

A——材料的面积;

ϵ_0 ——真空介电常数,取 8.8538×10^{-12} F。

由上式可计算出介电常数,结果见表 4。

表 4 PI 基复合材料的介电常数

项目	编 号					
	a	b	c	d	e	f
ϵ'	3.9 ~3.3	3.4 ~3.2	3.1 ~3.0	2.9 ~2.5	2.4 ~2.1	2.4 ~2.0
ϵ''	3.6	3.3	3.1	2.7	2.3	2.2

由表 4 可看出,纯 PI 的介电常数最大,PI/纳米 SiC 复合材料的介电常数随纳米 SiC 含量的增加而逐渐降低,当纳米 SiC 质量分数为 2.0% 时,介电常数最低。这主要是因为,在 PI 中加入纳米 SiC 后低分子纳米 SiC 进入 PI 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,介电常数则下降。

2.3 PI/纳米 SiC 复合材料的微观结构

图 4 为不同纳米 SiC 含量的 PI/纳米 SiC 复合材料的 TEM 照片。

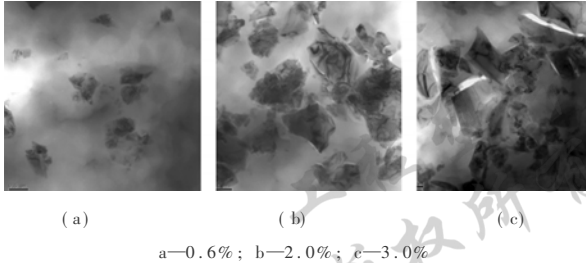


图 4 不同纳米 SiC 含量的 PI/纳米 SiC 复合材料的 TEM 照片

由图 4 可以看出,当纳米 SiC 含量较少时,其粒子分布零散,体系中大部分为 PI,团聚现象不明显,团聚粒径在 0.3 μm 左右,如图 4a 所示。当纳米 SiC 含量增多时,大部分纳米粒子分散均匀,但小部分纳米粒子发生了较轻微团聚,出现了网络状颗粒,这是由于 PI 大分子的链状结构与低分子 SiC (—Si—C—Si—C—) 作用的结果,但这些团聚粒子分布较均匀,粒径在 0.5 μm 左右,见图 4b。当纳米 SiC 的质量分数为 3.0% 时,粒子分布均匀程度明显下降,纳米粒子的团聚倾向急剧增加,团聚粒径在 0.5 ~1.0 μm ,而且以粒子尺寸为 1.0 μm 左右的居多,这主要是在加热亚胺环化过程中留下的。SiC 质量分数为 3.0% 时材料内部还出现了裂痕,主要是由于微观颗粒间排斥为主引起的。

2.4 PI/纳米 SiC 复合材料的 IR 分析

图 5 为纯 PI 及 PI/纳米 SiC 复合材料的 IR 谱图。由图 5 可见,在 3626 cm^{-1} 和 3494 cm^{-1} 处出现了一C—H 与—O—H 的吸收峰(试样中存在杂质也可能对应着这一吸收带),但在峰的宽度和强度上,

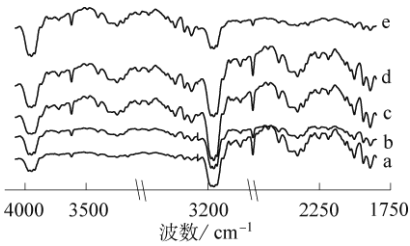


图 5 纯 PI 及 PI/纳米 SiC 复合材料的 IR 谱图

b、c、d、e 试样均优于 a 试样;而且随纳米 SiC 含量的增加,这些峰也是逐渐增强的。—O—Si—C—Si—键和环状—O—Si—C—Si—键的存在证明了纳米 SiC 粒子的存在,而这些纳米 SiC 粒子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 中的 C=O 形成氢键,在 PI 大分子与纳米 SiC 粒子间形成大量的物理交联点,实现杂化。由 PAA 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,纯 PI(a) 试样的 IR 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} 处的吸收峰尖锐,这可能与未环化的酞胺酸的羰基伸缩振动重迭有关。另外,在 3485 cm^{-1} 处所出现的一OH 或 N—H 伸缩振动吸收,代表了分子缔合体—OH 非平面摇摆振动吸收的贡献,这充分表明该试样中有酸结构的存在,这说明杂化材料还需后处理过程。在 2942 cm^{-1} 和 2845 cm^{-1} 处显示出微弱可见的 C—H 伸缩振动吸收,表明试样中还留存有脂肪族 C—H 键的溶剂杂质。在 3485 cm^{-1} 处出现吸收峰,且峰的强度明显减弱,这可能是试样中所留存的未环化的酞胺酸单元的链。

2.5 PI/纳米 SiC 复合材料的吸水性能

将 PI/纳米 SiC 复合材料先烘干至恒重,再将其放进水中进行不同时间的水煮,取出晾干,同样烘干至恒重,测试其吸水率,结果如表 5 所示。

表 5 纯 PI 及 PI/纳米 SiC 复合材料的吸水率 %

水煮时间/min	编 号				
	a	b	c	d	e
5	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
10	1.18	1.16	0.85	0.78	0.70
20	1.40	1.22	0.82	0.78	0.60
30	1.40	1.22	0.82	0.75	0.50
40	1.40	1.22	0.82	0.75	0.50

由表 5 可见,所有试样浸入水中后便迅速吸水,其吸水率均在 10 ~20 min 达到最大值,纯 PI 的吸水率最大。随着水煮时间的延长,纯 PI 及 PI/复合

材料的质量都几乎不再发生变化; 随纳米 SiC 含量的增加, 复合材料的吸水率降低, 这说明加入纳米 SiC 减少了 PI 大分子链与水分子之间的结合, 使复合材料的吸水率随纳米 SiC 含量的增加而提高。

3 结论

(1) 采用不同温度连续加热固化 PAA 湿膜, 大大降低了热固性 PI 的成型难度, 且材料的介电常数明显比单一温度加热固化时低。

(2) PI/纳米 SiC 复合材料的介电常数和吸水率均比纯 PI 明显降低。

(3) 低介电常数与低吸水率将使 PI/纳米 SiC 复合材料替代 SiO₂ 同类材料成为可能。

PREPARATION AND PROPERTY RESEARCH OF THERMOSETTING POLYIMIDE COMPOSITE

Wang Duo

(Institute of Chemistry, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

ABSTRACT Thermosetting polyimide composite is prepared by heat curing technology with PMDA, 4,4'-ODA, *N,N'*-dimethyl acetamide and nanometer silicon carbide as raw material. The testing results show that the dielectric constant and water absorption of the composite are markedly lower than those of polyamide. The small molecular nanometer silicon carbide is dispersed evenly inside polyimide, and the network shape hybridization compound system is formed.

KEYWORDS thermosetting polyimide, nanometer silicon carbide, composite, dielectric constant, water absorption

化工新材料产业面临发展良机

新材料产业被认为是 21 世纪三大最具发展潜力的高技术产业之一。据保守估算, 现今世界上各种新材料市场规模每年已超过 4000 多亿元, 由新材料研究产生的新技术和由新技术制成的新产品则有着更大的市场。近日, 记者从 2007 博鳌国际化工新材料论坛上获悉, 当前我国的新材料产业在国际产业布局中正处于由低级阶段向高级阶段发展的过程。全国人大常委会副委员长顾秀莲在论坛开幕式上表示, 我国已初步形成较为完整的新材料产业体系, 在电子信息材料、先进金属材料、电池材料、磁性材料、新型高分子材料、高性能陶瓷材料和复合材料等方面, 已形成了一批高科技材料核心产业。

“十五”期间, 我国化工新材料领域获得很大进步, 取得了一批重大科技成果, 突破了一些关键、共性技术, 打破了制约行业发展的瓶颈。如具有自主知识产权的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)制造技术的成功开发和大型化, 改变了我国聚氨酯行业 MDI 原料全部依赖进口的局面; 氟、硅新材料工业聚四氟乙烯和甲基氯硅烷新工艺的突破, 进一步提升了我国氟树脂和有机硅的生产技术水平。年产 5 万 t 氯化聚乙烯成套生产技术的成功开发, 使我国这一产业技术达到世界先进水平, 同时带动了橡胶加工等下游相关产业的发展。“十一五”期间, 我国新材料工业发展将重点实施自主创新、技术集成、可持续发展三大战略。对于如何促进我国新材料产业快速健康发展, 与会专家提出了诸多建议。

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[D]. 北京: 中国科学研究院, 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[J]. 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[J]. High Performance Polymers, 2003, 15(4): 359-419.
- [4] Chuang K C, Tsotsis T K. 6-PI with phenylethynyldeap for 315-370 °C applications[J]. 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[J]. 宇航材料工艺, 2006, 5(2): 7-12.

(1) 加强宏观引导, 强化政策支持

新材料的创新发展, 既能满足产业结构调整、产业升级的需要, 又可推动相关产业尤其是高技术产业的发展。国家的宏观引导和政策导向, 对新材料的研发、产业化和规模生产将起到重要的导向作用。为此, 必须在政策上建立市场与需求紧密结合的创新与产业化机制, 优化资源配置, 鼓励科研院所与产业的紧密结合, 合作创新与产业化; 充分发挥政府投资的引导作用, 强化新材料产业内部的创新能力, 利用社会资源开展创新活动。

(2) 突破新材料工程化、产业化的技术瓶颈, 促使新材料大规模应用

新材料种类较多, 应按照有限目标、重点突破的方针, 精选出一部分已具有较好研究工作基础的新材料, 通过工程化研究, 解决产业化过程中的关键工程技术问题, 提高成品率, 显著降低成本, 大规模实现产业化。应把材料技术发展和产业发展紧密关联, 重视核心产业和产业链的形成, 实现上、中、下游相关产业配套, 为国民经济发展提供优质的原材料。

(3) 建立我国新材料技术标准体系, 逐步与国际接轨

发展新材料产业必须做好技术上的准备和观念上的转变, 将标准与专利相结合, 尽快建立新材料从原材料、生产工艺、成品到售后服务等一整套与国际标准接轨的标准体系, 形成高起点的产业化技术基础。特别是要围绕重要新材料的产业化, 在优化并稳定材料制备生产工艺、完善品种规格、系统可靠测定材料性能的基础上, 制定与国际接轨的材料标准。(石化新闻网)