

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.028

低介电常数聚酰亚胺材料制备方法研究进展

李子寓,寇开昌,陈虹,张宇,王益群,卓龙海

(西北工业大学理学院,陕西省高分子科学与技术重点实验室,西安 710129)

摘要:介绍了几种制备低介电常数聚酰亚胺(PI)材料的方法及其研究进展,包括引入氟原子降低极化率、引入硅氧烷增大自由体积、引入孔洞降低密度以及多种方法相结合共同降低介电常数等,指出了低介电常数 PI 制备方法的未来发展方向。

关键词:低介电常数;含氟聚酰亚胺;硅氧烷;多孔聚酰亚胺

中图分类号:TQ323.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)05-0141-04

Research Progress in Preparation Methods of Polyimide Materials with Low Dielectric Constant

Li Ziyu, Kou Kaichang, Chen Hong, Zhang Yu, Wang Yiqun, Zhuo Longhai

(Shaanxi Key Laboratory of Macromolecular Science and Technology, School of Science,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract : Several preparation methods of polyimide(PI) materials with low dielectric constant and their research progress were introduced, which includes adding fluorine-containing groups to decrease the polarizability, adding siloxane to increase the free volume, adding holes to reduce the density and combining these methods to reduce the dielectric constant of PI and so on. The future development direction for preparing the PI materials with low dielectric constant was also pointed out.

Keywords : low dielectric constant ; fluorine-containing polyimide ; siloxane ; porous polyimide

目前,集成电路中芯片上集成的晶体管数量在急剧增多,芯片中互连布线密度也随之急剧增加,这会导致电阻和布线中的电容增大,从而对电流信号产生干扰。电阻-电容(RC)延迟已经成为制约芯片性能提高的重要因素,一般采用降低绝缘层的介电常数来降低 RC 延迟时间。传统 SiO₂ 介电常数为 3~4,而要满足半导体工业未来的需求,需寻找介电常数低于 2.2 的绝缘材料^[1-2]。此外,该低介电常数材料要能够有实用价值,能够应用于大规模集成电路,还应该具有较高的耐热性和一定的强度。

目前,最有潜力作为传统绝缘层替代品的材料之一是聚酰亚胺(PI)材料,然而,普通未经改性的 PI 材料介电常数在 1 kHz~1 MHz 的外加电场频率下一般为 3.4^[3],无法满足大规模集成电路的应用。要作为传统 SiO₂ 绝缘层的替代品,除了要求 PI 具有低介电常数之外,还需要具备以下几个条件:①高的热稳定性,在 400℃下依然稳定;②高的力学性能;③低的离子浓度;④击穿场强在 2 MV/cm 以上;⑤低的吸湿性;⑥表面易于波纹处理或腐蚀;⑦低热膨胀系数和薄膜应力;⑧易于粘附于各种基板;⑨在高温下表现出对金属的惰性^[4]。为满足以上条件的要求,需开发新型低介电常数的 PI 绝缘材料。

材料的介电常数主要与材料的极化率、密度、温度和外加

电场的频率有关。如果分子的对称性好,在外加电场中不容易被极化,材料就具有较低的介电常数,如有机高分子;若分子变形能力强容易被极化,材料就具有较高的介电常数,如金属离子。因此,要得到低介电常数 PI 绝缘材料,一种行之有效的方法就是引入原子序数小的元素,如氟元素,并减少离子键的数目^[5]。

降低 PI 介电常数的方法主要包括引入氟原子降低 PI 的极化率、引入硅氧烷增大 PI 分子的自由体积、引入孔洞降低 PI 材料的密度等。事实上,这些方法常常被结合起来使用以达到更好的效果。

1 引入氟原子降低 PI 的极化率

PI 本身吸水性较强。由于水的介电常数很高,高吸水率会导致材料力学变差、易老化。引入含氟基团,如三氟甲基,一方面, C—F 键极化率较低,且氟原子质量小,降低了 PI 分子密度,介电常数也随之降低;另一方面,三氟甲基是疏水基团,会使得 PI 吸水性降低,避免材料由于吸水导致的力学性能下降,从而提高了其应用优势。

含氟 PI 中大多含有三氟甲基,韩宝春等^[6]在二氨基

联系人:李子寓,硕士,主要从事高性能航空材料的结构与性能研究

收稿日期:2015-03-10

二苯醚中引入一个或两个三氟甲基共制备了3种不同结构的含有三氟甲基的二胺单体,并与3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)缩聚合成了3种不同结构的含氟PI。经研究发现,制备得到的含有两个三氟甲基的新型二胺2,2'-双三氟甲基-4,4'-二氨基二苯醚在与BPDA反应后可以使PI具有更好的水蒸气透过性[约 $7.70\text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$]和更低的吸水率(0.62%)。三氟甲基的引入虽然可以将PI材料的介电性能降低,但也会影响材料的力学性能。

刘金刚等^[7]以六氟二酐(6FDA)作为二酐单体,以两种不含吡啶环的和两种含有吡啶环的二胺通过两步缩聚法合成了4种含氟PI材料并研究其结构与性能的关系。结果表明,在PI分子结构中引入刚性的吡啶结构之后PI材料介电常数为2.86~2.91,同时断裂伸长率保持在11%,拉伸强度保持在122.1 MPa。

C. W. Lee等^[8]以2,3,5,6-四氟-4-三氟甲基溴苯为原料,以二苯基次膦酰氯制成格氏试剂,通过格氏反应,而后经过硝化反应和还原反应,制备了一种新型含磷含氟二胺mDA7FPPO,再以mDA7FPPO和6FDA等二酐制备了一系列具有高热稳定性、高玻璃化转变温度和优异溶解性的PI。此种PI由于mDA7FPPO中含有向外伸展的非共平面的大体积全氟化苯基侧链,因此呈现了较低的介电常数(2.65)和较小的双折射率(<0.0019)。

含氟PI的热稳定性一般都不高,并且与金属的结合力较差。由于半导体工艺流程中需要高温,因而可能会使材料释放HF,从而导致产品出现质量问题。

2 引入硅氧烷增大PI自由体积

由于聚合物自由体积的增大可以降低单位体积内极性基团的数量,实验中常采用加入硅氧烷如笼型倍半硅氧烷(POSS)的方式。含POSS的PI除了被用在低介电材料中,还被用在航天器中^[9],然而面临的主要问题是降低原子氧对其的影响^[10]。

Leu Chyi-Ming等^[11]将3,3'-二羟基-4,4'-联苯二胺(HAB)和6FDA在N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中反应并亚胺化,再将Cl-POSS接枝上去得到侧链含有笼型倍半硅氧烷的结构,制得了多孔型有机-无机杂化的PI材料。POSS分子在PI中保持纳米多孔晶体结构,通过微相分离而形成有序的结构。通过调控POSS的摩尔分数从而增加自由体积,以降低材料的介电常数。

A. Chandramohan等^[12]以聚酰胺酸和八氨基苯基POSS(OAPS)制备了硅氧烷-PI杂化材料。X射线衍射测试显示了OAPS以纳米级分散在由硅氧烷改性的PI网状结构中,OAPS的含量也会影响OAPS的分散情况。与此相似的是,S. Devaraju等^[13]在由双酚A醚二胺(BEAD)和均苯四甲酸二

酐(PMDA)制备得到的PI中引入OAPS,未加入OAPS的PI介电常数为3.34,而OAPS在体系中质量分数为15%时,可获得介电常数低至2.68的POSS-PI杂化材料。

基于分子层面设计的低介电材料可用于集成电路工业,T. Seckin等^[14]将POSS通过多点连接PI制备了一种POSS-PI星形纳米复合材料。包含PI的POSS-NH₂表现出许多可取的特性,包括低的水吸附性和高的热稳定性。研究表明,在PI分子主链中适当引入POSS,能使材料的介电常数降低,同时改善其力学性能和热性能。

N. Kivilcim等^[15]研究了基于四甲酸二酐和2,5-二氨基吡啶的PI有机溶剂体系制备高度多孔聚合物-硅杂化材料的方法。3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)被用来增强链内的化学成键和跨链间的氢键,能够有效地影响所制备的膜的形态和特性,介电常数随着被SiO₂改性的APS含量的增加而有效降低。相似的还有Z. Ahmad等^[16]通过溶胶-凝胶法制备了含硅的PI杂化材料。他们先制备了链段上含有羟基的PI,进一步与3-异氰丙基三乙氧基硅烷反应后再加入适量的四乙氧基硅烷,使得在溶胶-凝胶过程中乙氧基能够缩聚产生较强的化学键。

3 引入孔洞降低PI密度

对于多孔材料来说,孔隙率越高,则材料密度越低,因而介电常数越低。为此研究人员探索各种致孔方法,引入纳米级的分散孔隙,制备具有纳米微孔的PI薄膜。理想的孔结构大小应在纳米量级,呈封闭状且均匀分布在基体之内。总体来说,可以加入用溶剂去除的致孔剂以引入孔洞,如用氢氟酸蚀刻分散在基体中的纳米SiO₂;可以将金属氧化物空心微球加入到PI之中生产孔洞;还可以通过在聚酰胺酸溶液中引入热不稳定的聚合物分子,使其在亚胺化反应时发生分解从而引入孔洞等。除了被使用在集成电路中,多孔PI材料还被用于染料敏化太阳能电池中^[17]。

贾红娟等^[18]将纳米SiO₂加入4,4'-二胺基二苯醚(ODA)和PMDA中,原位缩聚合成PI/SiO₂复合薄膜。用氢氟酸蚀刻SiO₂纳米粒子,形成具有微孔的PI薄膜。当致孔剂含量为15%时,薄膜的介电常数从纯PI的3.54降低至3.05(1 kHz)。W. Kim等^[19]通过在垂直的硅纳米线阵列上固化聚酰胺酸溶液后,使用二氟化氙(XeF₂)选择性地蚀刻掉硅纳米线阵列。孔隙的大小和密度是可控的:前者依赖于纳米线直径和蚀刻的持续时间,而孔隙密度由硅纳米线的密度决定。溶胶-凝胶过程也被用来制备含硅PI杂化膜,Zhang Yihe等^[20]将PI前驱体和四乙基原硅酸盐在DMAc中混合,再以氢氟酸蚀刻杂化膜中的SiO₂粒子,所得多孔膜比含硅杂化膜具有相对较低的介电常数。

Zhang Yaoming等^[21]发现加入SiO₂纳米粒子后,PI前

驱体溶液在干燥过程中会形成由纯纳米粒子,纯聚合物以及两者混合物构成的三层结构,除去纳米粒子后可以获得多孔 PI。Wang Qihua 等^[22]也用此法制备了孔径可控的低介电微孔 PI 材料,当孔隙率达到 37% 时,PI 介电常数从 4.11 下降至 2.57。

Chang Chi-Jung 等^[23]将 TiO_2 空心微球加入聚酰胺酸溶液中,通过亚胺化反应后得到多孔 PI 材料。由于 TiO_2 具有较高的热稳定性和化学稳定性,给亚胺化反应以及空心微球的加入提供了便利,使得孔洞不易坍塌。所得到的多孔材料介电常数最低达到了 2.8。Luan Chunhong 等^[24]通过液态溶剂热压法制备了 Al_2O_3 多孔材料,测得其介电常数约为 2.34,再将其与 PI 材料进行复合,对比发现,复合后材料的压缩强度及热稳定性比 Al_2O_3 多孔材料有了较大的提高。

Zhao Gufan 等^[25]使用沉淀聚合法,通过将一种合适的聚合物致孔剂(聚丙烯酸)和 PI 前驱体混合组成独特的纳米微球来制备独特的空心 PI 纳米颗粒(NPs)。PI 和致孔剂之间的空心结构通过相分离来产生,这一过程受两种聚合物之间的相容性影响。旋涂 PI 前驱体溶液之后,让体系得到热处理,NPs 之间会紧密相连,从而在一定程度上改善膜的强度,进而获得致密、均匀的薄膜。这种方法所提供的薄膜之间存在气孔且包含有复合的 PI NPs,因此它的介电常数可以低至 1.9。与此类似的是,Xiao Jiumei 等^[26]将聚酰胺酸和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)构成的聚合物溶液薄层在 150°C 下固化,接着将所得薄膜在 270°C 下亚胺化,最后在 340°C 时除去 DBP 即得一种具有理想透气性的多孔 PI 薄膜。

S. Chisca 等^[27]在聚酰胺酸溶液中加入质量分数为 2%~8% 的氯化锂(LiCl),然后涂在玻璃片上烘干制成 PI 膜。将膜水洗后得到多孔薄膜,在索氏提取器中用蒸馏水处理薄膜,最后烘干即得成品。所得到的薄膜介电常数在 2.12~2.71 之间。

K. Taki 等^[5]在半固化的聚酰胺酸溶液中通入一定压力的 CO_2 ,由于 CO_2 -叔胺两性离子的形成会导致立刻相分离,由此方法制得的 PI 多孔薄膜具有超低介电常数。Ren Yuxing 等^[28]在研究中使用蒸汽-诱导相分离制造多孔 PI 薄膜。扫描电子显微镜显示,膜很均匀且没有表层。孔隙的大小可以控制在几微米的程度,甚至小于 $1\ \mu\text{m}$ 。电气特性显示,相对介电常数降低至 1.7 ($8.2\sim 18\ \text{GHz}$ 下)。使用该新型超低介电常数材料,相比于密集 PI 薄膜衬底,可以提高电路速度 40% 以上,使这种材料更适合应用于宽带和高频电路。

4 多种方法结合及其它途径

在实际应用中,研究者更多的是将多种方法相结合以达到更低的介电常数。如 Ju Junping 等^[29]介绍了一种新的

制备多孔含氟 PI 薄膜的方法,首先是由马来酰亚胺封端 PI,接着将 PI-马来酰亚胺(PI-MI)和聚己内酯-糠基胺(PCL-FA)通过 Diels-Alder 反应得到 PCL-PI-PCL 共聚型 PI。在 *N,N*-二甲基甲酰胺中将 PCL-PI-PCL 共聚物溶剂退火,最后通过低温进行反 Diels-Alder 反应移除 PCL 得到具有微相分离结构的多孔型含氟 PI。随着孔隙的引入,PI 薄膜的介电常数由 2.82 降至 2.10。

S. Mehdipour-Ataei 等^[30]以 6-氯烟酰氯为原料通过两步法合成了一种含有吡啶环、酰胺键和醚键的新型二胺,与 PMDA 缩聚得到了聚酰胺酸后,以热不稳定的聚丙二醇(PPG)为致孔剂制备了 PI 纳米泡沫材料,其介电常数为 2.30~2.60,明显低于杜邦公司生产的 Kapton 薄膜(3.67~3.89)和含氟 PI(2.60~3.33)。与之相似的是,E. Aram 等^[31]也以 6-氯烟酰氯为原料制备了含吡啶环的 PI,并制成纳米泡沫材料,其介电常数为 2.29~2.37。

J. S. Im 等^[32]采用自旋涂层和电子束辐照的方法合成 PI 基体树脂,将其作为夹层应用于电子设备中的金属连接中。多孔活性炭被嵌入到 PI,同时氟表面改性共同使 PI 薄膜的介电常数从 2.98 降低到 1.9。

M. A. B. Meador 等^[33]以二甲基联苯胺和 BPDA 与 1,3,5-三氨基联苯醚制备 PI 气凝胶,其介电常数可低至 1.16,这种低密度 PI 材料可被用作轻质贴片天线的底板。

Tan Lin 等^[34]将 Keggin 型的多金属氧酸盐(POMs)即 $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si})_2\text{O}\}](\text{SiW}_{11}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ 加入到聚酰胺酸溶液中制备了 PI/POMs 复合材料,当体系中 $\text{SiW}_{11}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 质量分数为 20% 时,材料的介电常数明显降低至 2.05。

此外,近年来,也有研究者致力于 PI 的高性能化,期望得到既有低介电性又有高力学性能的 PI 材料,Wang Jen-Yu 等^[35]通过原位聚合制备了十八胺改性的氧化石墨烯(GO)填充 PI 复合材料,这种复合材料具有超高的拉伸强度(844 MPa)和拉伸弹性模量(20.5 GPa),介电常数低至 2.0。Liao Weihao 等^[36]将 GO 与可溶性的 PI(R-SPI)进行插层制备 R-SPI/GO 复合材料,其介电常数可低至 2.1,拉伸强度和拉伸弹性模量分别达到 288.6 MPa 和 7.58 GPa。这种方法为未来制造高性能低介电 PI 材料提供了新途径。

5 结语

总体来说,近年来国内外对于低介电常数 PI 的研究日益加强,研究材料的种类日益增多。在降低材料的极化率、增大自由体积、引入孔洞直至多种途径并用制备低介电 PI 方面已逐渐取得较大进展。对于未来的低介电 PI 材料,除了不断降低介电常数以适应微电子领域的发展外,更有待于提高材料力学性能以及与金属的结合能力。

参考文献

- [1] Maier G. Prog Polym Sci, 2001, 26(1):3–65.
- [2] Miller R D. Science, 1999, 286(5 439):421–423.
- [3] Simpson J O. Thin Solid Films, 1997, 308–309:480–485.
- [4] Zhao Xiongyan, et al. Polym Int, 2010, 59(5):597–606.
- [5] Taki K, et al. Macromolecules, 2013, 46(6):2 275–2 281.
- [6] 韩宝春,等.应用化学,2013,30(5):523–527.
Han Baochun, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 30(5):523–527.
- [7] 刘金刚,等.高分子学报,2003(4):565–570.
Liu Jingang, et al. Acta Polymerica Sinica, 2003(4):565–570.
- [8] Lee C W, et al. Polymer, 2006, 47(11):4 140–4 147.
- [9] Rahnamoun A, et al. J Phys Chem A, 2014, 118(15):2 780–2 787.
- [10] Duo Shuwang, et al. Nucl Instrum Meth B, 2013, 307:324–327.
- [11] Leu Chyi-Ming, et al. Chem Mater, 2003, 15(19):3 721–3 727.
- [12] Chandramohan A, et al. J Compos Mater, 2012, 46(7):773–781.
- [13] Devaraju S, et al. High Perform Polym, 2012, 24(2):85–96.
- [14] Seckin T, et al. Mater Chem Phys, 2008, 112(3):1 040–1 046.
- [15] Kivilcim N, et al. J Porous Mat, 2013, 20(4):709–718.
- [16] Ahmad Z, et al. J Non-Cryst Solids, 2009, 355(8):507–517.
- [17] Kim J H, et al. Sol Energy, 2012, 86(9):2 606–2 612.
- [18] 贾红娟,等.功能材料,2011,42(9):1 646–1 648, 1 652.
- [19] Kim W, et al. Mater Lett, 2009, 63(11):933–936.
- [20] Zhang Yihe, et al. Adv Mat Res, 2008, 47–50:973–976.
- [21] Zhang Yaoming, et al. Acs Appl Mater Inter, 2014, 6(13):10 072–10 077.
- [22] Wang Qihua, et al. J Colloid Interf Sci, 2013, 389:99–105.
- [23] Chang Chi-Jung, et al. Thin Solid Films, 2009, 517(17):4 966–4 969.
- [24] Luan Chunhong, et al. Chem Res Chinese U, 2012, 28(4):747–751.
- [25] Zhao Gufan, et al. Chem Mater, 2009, 21(2):419–424.
- [26] Xiao Jiumei, et al. Int J Min Met Mater, 2010, 17(6):782–785.
- [27] Chisca S, et al. Polym Int, 2013, 62(11):1 634–1 643.
- [28] Ren Yuxing, et al. J Electron Mater, 2008, 37(7):955–961.
- [29] Ju Junping, et al. J Colloid Interf Sci, 2013, 404:36–41.
- [30] Mehdipour-Ataei S, et al. Adv Polym Tech, 2014, 33(3):21 407.
- [31] Aram E, et al. J Appl Polym Sci, 2013, 128(6):4 387–4 394.
- [32] Im J S, et al. Mater Res Bull, 2010, 45(11):1 641–1 647.
- [33] Meador M A B, et al. Acs Appl Mater Inter, 2012, 4(11):6 346–6 353.
- [34] Tan Lin, et al. Polym Advan Technol, 2011, 22(2):209–214.
- [35] Wang Jen-Yu, et al. J Mater Chem, 2011, 21:13 569–13 575.
- [36] Liao Weihao, et al. Rsc Adv, 2014, 4:51 117–51 125.

浙铁集团建成国产首套大型聚碳酸酯装置

位于镇海国家级石化工业园区的宁波浙铁大风化工有限公司成功建成了年产 10 万 t 的大型聚碳酸酯(PC)装置,标志着我国 PC 工艺技术取得了重大突破,改写了国内无万吨级以上自主工业化此类装置的历史。

PC 因具有优良的电绝缘性、稳定性、耐腐蚀、耐热耐寒等性能,被广泛应用于汽车制造、医疗器械、建筑建材、航天飞机等领域。我国是 PC 需求增长最快的国家,需求以每年 8%~12% 的速度增长。我国目前对 PC 产品的年消费量大约 180 万 t,占全球消费总量的 30% 以上。

但此前,国际 PC 技术主要集中在跨国化工企业,由于生产技术水平较高,外国企业对技术又严格控制,因此国内 PC 装置生产多由外企投资或中外合资,年产能仅为进口量的 30% 左右。2014 年国内跨国公司分支企业实际产能仅 49.5 万 t,进口达到 150 万 t。

浙江“十二五”规划把 PC 定为石化行业重点培育的七大产业链之一,基于这样的基础,省铁路投资集团着手该项目的研发。“华东地区 PC 的需求占全国销量的 40% 以上。在宁波发展 PC 项目,能利用当地便利的石化、港口配套项目和政策优势,以实现浙铁快速做大做强化工新材料板块的目标,推动国内 PC 行业发展。”省铁路投资集团董事长余健尔说。

专家介绍,近几年,也有一些国内企业曾上马过 PC 项目,但由于装置规模小、技术水平落后、产品质量差、生产成本低,无法与国外产品抗衡。

而刚刚建成达产的“浙铁大风”年产 10 万 t PC 项目,在实施中探索了一条“中外联合设计、系统集成、关键设备国际采购,逐步提升设备国产化率”的发展模式,即在优化组合国内外先进工艺技术的基础上,自制工艺路线,实现集成创新。不但产品质量达到了世界行业龙头企业水平,而且装置和工艺拥有自主知识产权,打破了国外行业巨头的垄断。

目前,该项目已经申报 12 项专利,其中 7 项实用新型专利已授权,5 项发明专利进入实质审查阶段。同时获得政府各级奖励 6 165 万元,包括国家发改委产业振兴专项扶持资金 5 597 万元。

市场的反应也耐人寻味。就在该项目投产前后,被国外化工巨头垄断、价格一向坚挺的 PC 市场,价格出现了较大幅度波动。从每吨 2 万多元下调至每吨 1.8 万元。

从国际上看,PC 生产工艺主要有光气界面缩聚法、传统酯交换法、完全非光气酯交换法 3 种,外企在国内投资建设的装置均采用前面两种工艺,在三废排放和残留危害等方面还无法做到“零污染”。而浙铁集团在项目规划时就锁定了目前世界上最先进、绿色、环保的非光气酯交换法工艺路线。

这一工艺的先进性在于,三套联合装置组成的整个装置通过“碳酸二甲酯-碳酸二苯酯-PC”的生产路线,可以实现物料全过程的循环利用,废水排放基本为“零”,每年还可以消耗 3.6 万 t 的二氧化碳,按常规 1 公顷阔叶林每天消耗 1 t 二氧化碳计算,整个装置每年吃掉的二氧化碳相当于 100 公顷(即 1 km²)阔叶森林,其面积是现有厂区面积的 11 倍多。

(工塑网)