

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ИМИДОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕРМОИМИДИЗАЦИИ

С помощью ИК-спектроскопии изучена термическая имидизация ПАК на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и пиромеллитового диангидрида, модифицированной коричневой, ацетилендикарбоновой кислотами и 4,4'-бис-(диметиламино)-бензофеноном. Были установлены, что каталитический эффект 4,4'-бис-(диметиламино)-бензофенона приводит к ускорению процесса имидизации и достижению такой же степени имидизации, что и для немодифицированной ПАК при прогревании при 200 °С в атмосфере осушенного азота в течение 2,5 ч. Были так же представлены результаты экспериментального исследования влияния азросила в составе ПАК. Показано положительное влияние SiO₂ на кинетику имидизации и физико-механические свойства пленок.

Известно, что уникальный комплекс эксплуатационных характеристик полиимидные материалы, получаемые двухстадийным синтезом, приобретают после превращения форполимера – полиамидокислоты (ПАК) в полимер с полулестничной структурой, осуществляемого химическим или, главным образом, термическим, способом [1]. Понятен поэтому неослабевающий интерес к изучению механизма этого превращения, влияния на степень превращения ПАК в полиимид различных факторов.

Цель данной работы – изучение особенностей термической имидизации ароматических ПАК, модифицированных полифункциональными соединениями, а также ПАК, содержащих активные наполнители.

Объект исследования – ПАК на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и пиромеллитового диангидрида. Известно, что процесс термической имидизации такой ПАК, как и других форполимеров ароматических полиимидов, полностью завершается в вакууме или в инертной атмосфере при ступенчатом подъеме температуры до 300–320 °С за 2–3 ч и выдержке при этой температуре в течение 15 мин [1].

Такой режим дегидроциклизации применяется при производстве так называемых самонесущих полиимидных пленок, при производстве электротехнических изделий. Однако его использование допустимо не всегда, потому что воздействие столь высокой температуры может привести к деградации свойств изделия, в котором используется полиимид, например, микроэлектронных устройств. Проведенными ранее разносторонними исследованиями показано, что если имидизация немодифицированных ПАК проводится на изделии путем его прогрева при 200 °С в атмосфере осушенного инертного газа в течение 4 ч, полиимидный слой приобретает хорошие диэлектрические свойства, выдерживает воздействие всех технологических сред в процессе изготовления изделия, сохраняет стабильность параметров в течение 7–8 лет, т. е. полного срока службы большинства полупроводниковых изделий.

Представляло интерес изучить термическую имидзацию при использовании ПАК, модифицированных ацетилендикарбоновой (АДК), коричной (КК) кислотами и 4,4'-(бис-диметил-амино)бензофеноном (КМ) – полифункциональными соединениями, строение которых позволяет предположить достижение модифицирующего эффекта за счет раскрытия ненасыщенных связей и реакций функциональных групп. Каждый из модификаторов вводили в ПАК в отдельности в количестве 1,0; 2,5; 5,0; 7,0 %. Как установлено экспериментально, наиболее оптимальными характеристиками обладают композиций следующего состава: ПАК + 2,5 мас.% КК; ПАК + 2,5 мас.% КМ; ПАК + 7,0 мас.% АДК.

Одним из наиболее информативных методов при изучении имидзации ПАК является ИК-спектроскопия [1]. Нами такое исследование проведено на Фурье-ИК-спектрометре Nicolet 7101.

На ИК-спектрах пленок синтезированной нами немодифицированной полиамидокислоты, не подвергнутой термической обработке, а лишь высушенной при температуре 100 °С, практически отсутствуют полосы 1780 см⁻¹ и 720 см⁻¹, полоса 1380 см⁻¹ имеет низкую интенсивность. Это свидетельствует о практическом отсутствии имидных циклов в полимерной цепи. Наоборот, присутствие ряда полос поглощения в частотном диапазоне 3500–2500 см⁻¹, обусловленных поглощением карбоксиамидных связей, подтверждают ПАК-структуру пленки. Прогрев пленки в течение 2 часов при ступенчатом подъеме температуры до 320 °С приводит к исчезновению этих полос и появлению и усилению имидных полос 1780, 1380 и 720 см⁻¹. Анализ спектров пленки немодифицированного ПИ, имидизированного при прогреве ПАК до 320 °С, и пленки, имидизированной прогревом немодифицированной ПАК при 200 °С в течение 4 часов, показывает, что, если принять степень имидзации полиимида, подвергнутого прогреву до 320 °С за 100 % (пропускание на полосе поглощения с $\lambda_{\max} = 1780 \text{ см}^{-1}$ $T = 27 \%$), то степень имидзации полиимида, полученного прогревом немодифицированной пленки при 200 °С в течение 4 часов достигает 82 %, так как ее пропускание при $\lambda_{\max} = 1780 \text{ см}^{-1}$ составляет 32,5 %.

Результаты изучения имидзации пленок из ПАК, модифицированной каждым из модификаторов при температуре 200 °С, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость пропускания T (%) при $\lambda = 1780 \text{ см}^{-1}$ полиимидных пленок от продолжительности прогрева при 200 °С

Образец	Пропускание при продолжительности нагрева при 200 °С, ч.						
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
ПАК	19,5	23,7	24,0	25,0	25,3	25,2	25,2
ПАК + КК	19,3	22,6	24,4	25,2	25,3	25,2	25,2
ПАК + АДК	20,0	23,0	24,0	25,0	25,1	25,5	25,6
ПАК + КМ	22,7	26,0	24,6	27,0	27,0	27,0	27,0

Эти данные получены измерением пропускания T (%) при $\lambda = 1780 \text{ см}^{-1}$ после прогрева пленок, нанесенных на пластинку из кремния, прозрачного для ИК-излучения, при 200 °С в течении определенного времени. Исходя из данных значений пропускания T (%) излучения на спектральной полосе с максимумом при $\lambda = 1780 \text{ см}^{-1}$, приведенных в табл. 1, рассчитана степень имидзации ПАК по следующей формуле:

$$i = \frac{T}{T_{320}} \cdot 100\%$$

где i – степень имидизации, %; T , % – пропускание излучения после прогрева пленки при 200 °С в течение заданного времени, T_{320} – пропускание излучения после прогрева пленки при 320 °С (100 %-ная степень имидизации).

Более наглядно влияние введенных модификаторов на процесс имидизации пленок представлено при различной продолжительности нагрева в инертной атмосфере при 200 °С (табл. 2).

Таблица 2
Зависимость степени имидизации i (%) полиимидных пленок от продолжительности прогрева при 200 °С

Образец	Степень имидизации при продолжительности нагрева при 200 °С							
	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
ПАК	20,0	60,0	72,1	75,8	76,7	77,9	77,9	77,9
ПАК + КК	20,0	59,4	69,5	75,0	77,5	77,8	77,6	77,6
ПАК + АДК	20,0	61,5	69,8	73,8	76,9	77,2	78,5	78,7
ПАК + КМ	20,0	69,8	80,0	81,8	83,1	83,1	83,1	83,1

Как видно из рис. 1, процесс имидизации ПАК, модифицированной и ациленидикарбонной, и коричной кислотами практически не отличается от имидизации немодифицированной ПАК как по глубине, так и по скорости превращения ПАК в полиимид.



Рис. 1. Зависимость степени имидизации пленок от продолжительности прогрева при 200 °С и вида модификатора

Модифицирующий эффект от введения в ПАК коричной и ациленидикарбонной кислот может состоять, по-видимому, в повышении молекулярной массы полимера и образовании сшитых пространственных структур за счет взаимодействия этих модификаторов по ненасыщенным связям с концевыми ангидридными группами ПАК по реакции полиприсоединения с образованием амидных связей и образованием сшитой структуры, содержащей наряду с имидными циклами некоторое количество полиамидных звеньев (рис. 2, 3).

Как видно из табл. 2, в композиции ПАК – 4,4'-бис-(диметиламино)-бензофенон предельная степень имидизации достигается после прогрева при

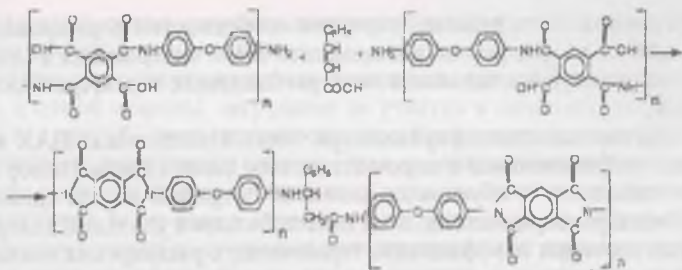


Рис. 2. Взаимодействие полиамидокислоты с коричной кислотой

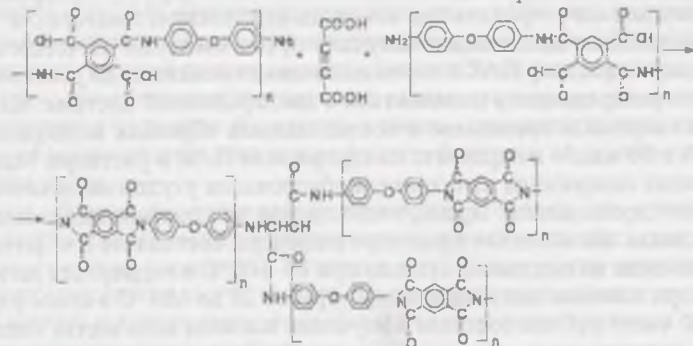


Рис. 3. Взаимодействие полиамидокислоты с ацетилендикарбоновой кислотой

200 °С в атмосфере осушенного азота в течение 2,5 часов, т.е. на 1,5 часа быстрее, чем в немодифицированной ПАК. При этом степень имидизации достигает 83,1 %, т.е. на 3,2 % выше немодифицированной ПАК. Модифицирование ПАК 4,4'-бис-(диметиламино)бензофеноном связано, по-видимому, с каталитическим действием этого соединения, содержащего третичный азот, на процесс термической имидизации ПАК, аналогичным установленному ранее каталитическому действию третичных аминов на процесс химической имидизации полиамидокислот при воздействии смеси уксусного ангидрида с бензолом [2]. Каталитическое действие этого модификатора приводит к ускорению процесса имидизации и достижению такой же степени имидизации, что для немодифицированной ПАК, при прогрессе при 200 °С в атмосфере осушенного азота в течение 2,5 ч.

Изучение влияния твердой поверхности на формирование и характеристики полимерных пленок также представляет несомненный интерес [3–5]. Именно то, что формирование полулестничной структуры полиимида сопровождается выделением воды, определяет кинетические и технологические особенности процесса формирования пленки, в частности, необходимость проведения термообработки в режиме, обеспечивающем согласование скорости выделения воды со скоростью ее диффузии из внутренних слоев даже тонкой пленки и перехода в газовую фазу. Несоблюдение этого условия приводит к резкому снижению физико-механических и эксплуатационных характеристик пленок из-за гидролитической деструкции звеньев ПАК и ПИ.

Цель данной части работы – изучение особенностей формирования полиимидных пленок твердофазной имидизацией ПАК, содержащих в качестве наполнителя аэросил, и исследование эксплуатационных характеристик полученных пленок.

В качестве исходного форполимера также использовали ПАК на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и пиромеллитового диангида. Выбор аэросила в качестве наполнителя обусловлен активной природой оксида кремния и его физическими характеристиками, в частности большой удельной поверхностью и близостью значения коэффициента термического расширения аналогичному параметру полимерного связующего, позволяющими прогнозировать достижение положительного эффекта при создании наполненного материала.

Наполненные композиции получали путем введения расчетного количества аэросила в раствор ПАК и перемешивания композиции до достижения равномерного распределения наполнителя в дисперсионной системе. Количество вводимого аэросила составляло в исследованных образцах композиций 5; 10; 15; 20; 25 и 30 мас. % в пересчете на содержание ПАК в растворе. Максимальное значение содержания наполнителя обусловлено ухудшением качества пленок при его превышении. Время, необходимое для достижения равномерного распределения наполнителя в растворе полимера, составляет 2 ч. Затем композиции наносили на подложки, сушили при 80–100 °С и подвергали дегидроциклизации при плавном подъеме температуры от 20 до 320 °С в атмосфере азота. Цель этой части работы состояла в изучении влияния количества наполнителя на режим имидизации и максимально достижимую толщину полиимидной пленки. Установлено, что чем большее количество аэросила вводится в ПАК, тем с более высокой скоростью можно осуществлять подъем температуры до 320 °С с образованием прочных пленок. На рисунке 4 показана зависимость скорости подъема температуры от содержания SiO_2 в ПАК при формировании пленок различной толщины. Увеличение скорости подъема температуры выше указанных значений приводит к ухудшению качества пленок.

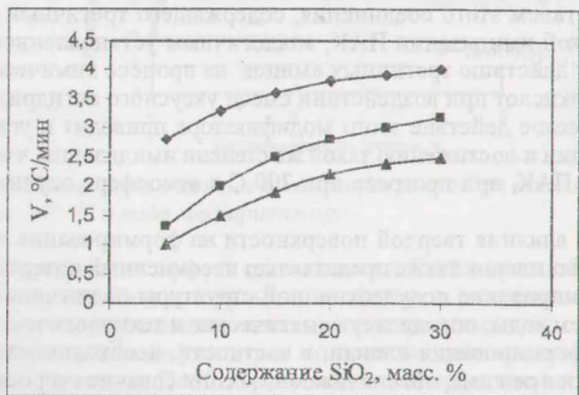


Рис. 4. Зависимость скорости подъема температуры от содержания SiO_2 в ПАК при формировании пленок разлитоной толщины: 1 – пленка толщиной 30 мкм; 2 – пленка толщиной 40 мкм; 3 – пленка толщиной 60 мкм

Такая взаимосвязь скорости подъема температуры при имидизации с количеством введенного наполнителя объясняется, по-видимому, тем, что выделяющаяся при образовании имидных циклов вода адсорбируется оксидом кремния. Это, с одной стороны, затрудняет ее участие в гидролитической деструкции ПАК и, с другой – препятствует слишком быстрому выделению из полимера и механическому разрушению пленки. Этим же можно объяснить и возможность повышения скорости подъема температуры при увеличении толщины пленки.

Увеличение содержания аэросила в наполненной композиции приводит также к пропорциональному увеличению прочностных характеристик пленок. Например, введение 5 мас.% аэросила увеличивает прочность на разрыв на 3%, 30 мас.% – на 20%. Очень существенным является то, что введение наполнителя снижает усадку пленки при имидизации примерно на 20%. Увеличение прочности наполненной пленки связано с активным характером используемого наполнителя, обеспечивающим усиление межмолекулярных взаимодействий различного рода в полимерной матрице, а также – снижение количества микродефектов, образующихся в пленке в результате быстрого выделения воды из ее внутренних слоев.

Таким образом, проведенные исследования показали, что существенное влияние как на кинетические характеристики процесса имидизации, так и на его технологические параметры, а также и эксплуатационные характеристики получаемых материалов могут оказать как полифункциональные модификаторы, так и активные наполнители, способствуя созданию материалов с оптимальными эксплуатационными свойствами.

Полученные полиимидные композиции были исследованы в качестве функциональных покрытий для межслойной изоляции в технологии микроэлектроники и показали их перспективность.

Список литературы

1. Адрова Н.А., Бессонов М.А., Рудакова А.И. и др. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1968. – 212 с.
2. Глоба И. И., Крутько Э. Т., Глоба А. И., Прокопчук Н. Р. Модифицирование полипиромеллитимида ароматическими триаминами // 68-я научно-техническая конференция, Минск, 2–7 февраля 2004г. / БГТУ, 2004. – С. 26.
3. Липатов Ю. С. Физикохимия наполненных полимеров. – Киев: Наукова думка, 1967. – 233 с.
4. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. – Киев: Наукова думка, 1972. – 195 с.
5. Брык М.Т. Химия и технология полимеров. - М.: Наука, 1973. – 203 с.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF FILMFORMING IMIDECONTAINING COMPOSITIONS WITH LOWTEMPERATURE OF THERMAL IMIDIZATION

Abstract: Thermal imidization of PAA on the basis of 4,4'-diaminodiphenyloxide and pyromellitic dianhydride, modified by cinnamic, acetylenedicarboxylic acids and 4,4'-bis-(dimethylamine)-benzophenone was studied by IR-spectroscopy. It was established that catalytic effect of 4,4'-bis-(dimethylamine)-benzophenone leads to acceleration of process of imidization and to achievement of the same degree of imidization, that for not modified PAA at warming up at 200°C in an atmosphere of the drained nitrogen during 2,5 h. The results of the experimental investigation of arosils influence fulfillment in the solution of polyamicacid have been described. It is shown an effectiveness of the SiO₂ on the kinetics of imidization and increasing of physic-mechanical properties.