

УДК 667.633.

Э. Т. Крутько, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
Т. Н. Воробьева, проф., д-р хим. наук (БГУ, г. Минск)

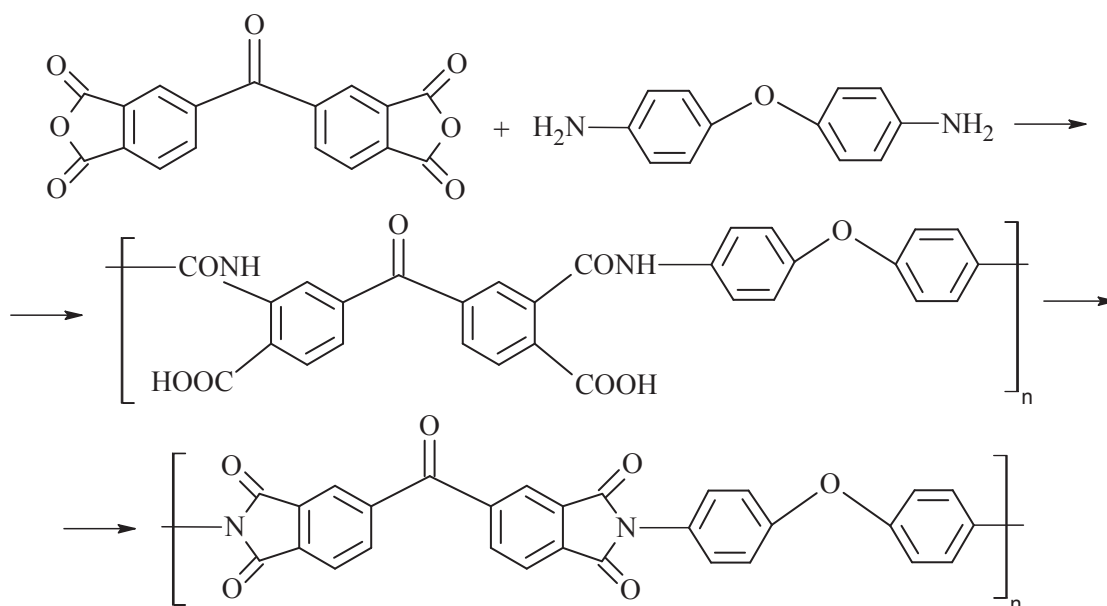
## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Cu-СОДЕРЖАЩЕЙ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕЙ ПОЛИМЕР – ОЛИГОМЕРНОЙ ПОЛИИМИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ**

Цель данной работы – синтез и изучение свойств полиимидных пленкообразующих композиций на основе полиимидокислоты (ПАК), синтезируемой низкотемпературной поликонденсацией диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида, с добавлением комплексного модификатора - эпоксидной смолы, содержащей ацетилацетонат меди при их совместном присутствии для использования в качестве защитных покрытий функциональных медных рисунков, сформированных на полипиромеллитимидной пленке.

Синтез ПАК проводили поликонденсацией эквимольных количеств исходных мономеров в диметилформамиде при температуре реакционной смеси 10°C. Диаминодифенилоксид очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующей сушкой при комнатной температуре. Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты ( $T_{пл.} = 221-222^{\circ}\text{C}$ ) очищали кипячением в уксусном ангидриде с последующей возгонкой в вакууме. ДМФА квалификации ч. сушили над  $\text{CaH}_2$ , и перегоняли под вакуумом, отбирая фракцию с  $T_{кип} = 86^{\circ}\text{C}/5,5 \text{ кПа}$ .

В качестве модифицирующих агентов использовали эпоксидную смолу ЭД-41Р и ацетилацетонат меди.

Получение композиций форполимера проводили путем введения в раствор ПАК расчетных количеств модифицирующих компонентов – эпоксидного олигомера, содержащего ацетилацетонат меди, перемешивали композицию в течение заданного времени до получения однородной смеси и полученные растворы наносили на полиимидную пленку с сформированным на ней медным рисунком. Растворитель удаляли в вакууме при повышенной температуре. Затем образцы подвергали высокотемпературной твердофазной имидизации путем прогрева в вакууме или инертной среде при ступенчатом повышении температуры от 20 до 300–350°C.



Контроль процесса термической циклодегидратации пленок, формируемых из полученной композиции осуществляли методом ИК-спектроскопии с использованием Фурье-ИК-спектрометра Nicolet 7101 в диапазоне частот  $4000\text{--}300\text{ см}^{-1}$  и с помощью ГЖХ.

Термостойкость полученных образцов защищенных металлических рисунков на полиимидной пленке проводили с помощью термоаналитической системы TGA/DSCI “Mettler Tobdo” (Швейцария), в температурном интервале  $20\text{--}800^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Эластичность покрытия медного рисунка, предварительно сформованного на полиимидной пленке полиимида, полученного на основе диангида пиromелитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида, оценивали по числу перегибов на  $180^\circ$  при радиусе стержня 1 мм, которое выдерживало без растрескивания и отслаивания от защитного полиимидного слоя.

Адгезию защитного покрытия к медному рисунку на полиимидной пленке и к полиимидной подложке определяли методом нормального отрыва участков поверхности покрытия.

Коррозионную стойкость медных проводников оценивали косвенно по падению их удельной электропроводности, которую определяли после выдерживания образцов в камере влажности (температура  $40^\circ\text{C}$ , относительная влажность 98%, 10 суток) и выражали в % по отношению к удельной электропроводности проводников перед загрузкой в камеру влажности.

Получены пленкообразующие композиции полиамидокислоты на основе 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида, содержащие 2–5 мас. ч. эпоксидной смолы и

0,01-0,1 мас.ч ацетилацетоната меди.

Установлено, что температуры деструкции полиимидных пленок, полученных из синтезированных полиамидокислотных композиций выше по сравнению с немодифицированным полиимидом сохраняясь для всех полученных образцов. Концентрации модифицирующих компонентов, при которых достигается оптимальный комплекс термических адгезионных, электрофизических свойств полиимидных композиций составляет 2–5 мас.ч. эпоксидной смолы и 0,04–0,08 мас.ч. ацетилацетоната меди. Более эластичны защитные полиимидные покрытия, формируемые на металлических проводниках получены при содержании эпоксидной смолы 2 мас.ч., а ацетилацетоната меди– 0,05 мас.ч. Наиболее устойчива к комплексному воздействию температурных полей пленкообразующая композиция, состава: 4–5 мас.ч. эпоксидной смолы, 0,03–0,04 мас.ч. ацетилацетоната меди.

Сравнительные исследования процесса термической твердофазной циклодегидратации полученных защитных композиций (ИК-спектроскопические и с помощью ГЖХ) показали, что в модифицированных полиамидокислотных пленках взаимодействуют эпокси- и ОН-группы эпоксидной смолы с карбоксильными группами ПАК, формируя сетчатую структуру в полимер – олигомерной структуре, а в немодифицированных образцах взаимодействие происходит только по концевым функциональным группам (аминным и карбоксильным) полиамидокислоты. Это предположение основывается на том, что при термической циклодегидратации модифицированных композиций снижения их степени имидизации по сравнению с немодифицированными образцами не наблюдается. Вероятно такое взаимодействие равнозначно повышению длины цепи макромолекул полиамидокислот, обуславливающего улучшение эластичности образцов термообработанных пленок. Экспериментальные данные показали, что адгезионные свойства пленкообразующих композиций полиимидов на основе 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, 4,4'-диаминодифенилоксида, модифицированных только эпоксидной смолой недостаточно высоки. Присутствие же в эпоксидном олигомере ацетилацетоната меди оказывает каталитическое действие металлодержателя соединения на процесс взаимодействия активных функциональных групп в полимерно-олигомерной системе пленкообразователя. Это позволяет еще в большей степени усилить межмолекулярное взаимодействие в системе полимер-олигомерной композиции, приводя к увеличению адгезии защитного покрытия.