УДК 541.64:536.4

Глоба А. И., Винглинская Е. И.

ПОЛИИМИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КУМАРОНО-ИНДЕНОВОЙ СМОЛОЙ

УО «Белорусский государственный технологический университет»

Введение

В настоящее время полиимиды (ПИ) различного химического строения широко используют в современных высокотехнологичных изделиях электронной, электротехнической, авиационно-космической и др. отраслей промышленности для создания покрытий, выполняющих функции диэлектрических, пассивирующих и герметизирующих слоев, покрытий, защищающих изделия от механических, атмосферных и других неблагоприятных внешних воздействий.

К каждому виду ПИ покрытий в зависимости от его назначения предъявляются определенные требования. Несмотря на уникальный комплекс физико-механических и термических свойств полиимидов, использование материалов на их основе в новейших технологиях постоянно требует улучшения этих показателей. Для решения таких задач широко используются метод модифицирования уже производимых в промышленном масштабе форполимеров — полиамидокислот (ПАК) — реагентами различной химической природы. Такой способ позволяет не только улучшить некоторые свойства ПИ и устранить их недостатки, но и придать им специфические свойства.

Таким образом, целью данного исследования является улучшение эксплуатационных свойств ПИ за счет создания нового полиимидного композиционного материала с использованием в качестве модификатора кумароно-инденовой смолы (КИС).

Материалы и методы исследований

Композиции получали путем введения расчетного количества модификатора (КИС) в раствор ПАК и перемешивания композиции до полного его растворения в ПАК. Время, необходимое для достижения равномерного распределения модификатора в растворе полимера, составляло 1 ч. Затем композиции наносили на соответствующие подложки и подвергали высокотемпературной твердофазной циклодегидратации.

Изучение термостойкости полученных образцов пленок проводили с использованием термоаналитической системы TGA/DSC1 «Mettler Toledo» (Швейцария), в температурном интервале 20–800 °С при скорости нагрева 5 °С/мин.

Адгезию модифицированных полиимидных слоев на микроэлектронных устройствах оценивали визуальным способом с помощью микроскопа по наличию на покрытии пузырей, вздутий, отслаиваний, трещин, сравнивая количество годных к использованию микроэлектронных структур на пластине после нанесения защитного полиимидного слоя и общее количество таких структур, сформированных на пластине.

Измерение диэлектрических характеристик полиимидных композиций проводили путем определения емкости и проводимости полупроводниковых структур на приборе ЗОНД-А4Ш. Величину диэлектрической проницаемости рассчитывали исходя из экспериментально полученных значений емкости плоского конденсатора по формуле:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot e \cdot p \cdot d^2}{4 \cdot h} \qquad \varepsilon = \frac{4Ch}{\varepsilon_0 \pi d^2},$$

где C — емкость, Ф; ε_0 = 8,85·10-12 — электрическая постоянная, Ф/м; h — толщина полиимидного слоя, м; d = 1,163·10-6 — диаметр круга, м.

Тангенс угла диэлектрических потерь полиимидного покрытия рассчитывали по формуле:

$$tg\delta = \frac{1}{\sigma} \cdot \omega \cdot C,$$

где σ — проводимость, см; ω = 10 6 Гц — частота; C — емкость, Ф.

Измерение необходимых при этих расчетах геометрических параметров полиимидного слоя проводили с помощью измерительного микроскопа МИИ-5.

Результаты исследования и их обсуждение

Для создания полиимидных композиций с использованием кумарон-инденовой смолы первоочередная задача состояла в подборе состава растворителей, обеспечивающих растворение КИС и совмещение ее с раствором ПАК в полярных апротонных растворителях.

Экспермиментально уставлено, что в индивидуальных апротонных амидных растворителях ПАК (диметилформамиде, N-метилпирролидоне) КИС практически не растворима, что препятствует ее использованию для модифицирования ПАК. Было покАзано, что растворимость КИС возрастает при добавлении в ДМФА или N-метилпирролидон циклогексана и п-ксилола, определено оптимальное соотношение компонентов смешанного растворителя. Установлено, что максимальная растворимость модификатора при сохранении растворимости ПАК, достигается при соотношении п-ксилола, циклогексана и диметилформамида в смешанном растворителе при соотношении 6: 2,5: 1,5 объемн. ч.

Модификатор в виде 10 %-ного раствора в смешанном растворителе вводили в раствор ПАК в ДМФА в количестве от 0,5 до 20 мас. % по сухому веществу. Во всем изученном концентрационном диапазоне устойчиво наблюдается совместимость растворов указанных полимеров, т. е. не происходит гелеобразование и расслаивание. Процесс имидизации модифицированной композиции, по-видимому, сопровождается взаимодействием макромолекул ПАК и модификатора и протекает в тех же условиях, что и для немодифицированной ПАК. Превышение указанного выше количества модификатора в полиимидной пленке приводит к потере ее эластичности и однородности.

Результаты термогравиметрического анализа показали, что введение в ПАК до 5 мас. % КИС практически не ухудшает термостойкости композиций по сравнению с немодифицированным полиимидом, при увеличении содержания КИС в модифицированных композициях до 20 мас. % температура 5 %-ной потери массы композиций уменьшается лишь на 7 — 10 °С.

В интегральных схемах полиимидные материалы применяются для изготовления диэлектрических слоев для межслойной изоляции или в качестве защитных слоев готовых микрокристаллов, защищающих их от воздействия неблагоприятных факторов окружающей среды в условиях эксплуатации прибора. Поэтому такие функциональные слои должны быть бездефектными и обладать хорошей адгезией к рельефному рисунку.

Как установлено экспериментально, адгезионные свойства композиций к кремниевому субстрату, оцененные по выходу годных изделий на пластине с нанесенным диэлектрическим слоем, по мере увеличения содержания модификатора возрастают, достигая для композиций с 20 %-ным содержанием КИС максимального значения (93 % по сравнению с 85 % для немодифицированного ПИ).

Аналогично изменяется и химическая стойкость полученных композиций. При увеличении содержания КИС улучшается кислото- и щелоче-стойкость модифицированных полиимидных покрытий.

Полимерные слои, используемые в микроэлектронных устройствах, должны обладать высокими диэлектрическими характеристиками, без которых их функциональное использование невозможно. В связи с этим нами проведено измерение емкости и проводимости структур конденсаторного типа, в которых в качестве диэлектрика использованы модифицированные полиимидные композиции и рассчитаны для них величины диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь.

Диэлектрических характеристики полиимидного материала в большой степени зависят от степени имидизации полиимидного

материала, а следовательно и от режима проведения процесса твердофазной термической имидизации. В связи с этим нами было проведено изучение зависимости диэлектрических свойств от продолжительности и температуры процесса имидизации. Процесс термической имидизации проводили по двум режимам: при ступенчатом подъеме температуры до 210 °С в течение 6 ч и до 300 °С в течение 4 ч 50 мин.

Установлено, что диэлектрическая проницаемость для модифицированных полиимидных композиций, полученных по первому режиму термической имидизации, с увеличением содержания КИС в композициях улучшается. При этом диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь уменьшаются на ~8 % и находятся в интервале значений, необходимых для создания качественных диэлектрических слоев в микроэлектронных устройствах.

При втором режиме твердофазной имидизации наблюдается экстремальная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Это, повидимому, можно объяснить частичной деструкцией КИС при температурах, превышающих 200 °С. Полученные данные согласуются с результатами дериватографического анализа.

Заключение

Оценивая изученные свойства композиций в комплексе, можно сделать заключение, что оптимальным является содержание КИС в ПАК, не превышающее 5 мас. %.

УДК 504.064.36:550.4 + 543.421

Мисюта Ю. Г., Лацевич А. Н.

ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ВОДОЕМОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ВТОРИЧНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Полесский аграрно-экологический институт НАН Беларуси, Брест

Актуальность исследований

К группе приоритетных загрязняющих веществ гидросферы относят тяжелые металлы (ТМ). Их соединения обладают высокой токсичностью и способностью консервироваться в различных компонентах экосистем. Данные ингредиенты активно мигрируют между отдельными звеньями системы вода – взвешенные наносы – донные отложения и накапливаются в наиболее инертном