

Э.Т. Крутько, д-р техн. наук, проф.;
Н.А. Коваленко, канд. хим. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);
Л.Б. Якимцова, канд. хим. наук, доц. (БГУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ГЖХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОАМИНОАМИДОКИСЛОТ

Введение аминогруппы в диаминный фрагмент макромолекулы полиамидокислот (ПАК) обеспечивает улучшение адгезии полимера к полупроводниковым подложкам, что предопределяет перспективность использования подобных форполимеров в технологии микроэлектроники. В этой связи представляло интерес использование в качестве модификатора ПАК олигоаминофенилена, синтез которого осуществляли по методике, описанной в работе [1].

Полиамидокислоту получали низкотемпературной конденсацией эквимольных количеств диангирида пиромеллитовой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне или их смесях. Модификатор вводили в растворы ПАК в количестве 0,1–0,5 мас.%. Пленки из полученных композиций толщиной 1 мкм наносили на кремниевые подложки методом центрифугирования. Постоянство толщины пленок обеспечивалось концентрацией наносимого раствора модифицированного форполимера и заданной скоростью вращения ротора центрифуги. Для превращения ПАК в полиимид (ПИ) образцы пленок после удаления растворителя в вакууме прогревались в инертной среде в интервале температур 20–350°C в течение 3-х часов при равномерной скорости подъема температуры. Температура в зоне прогрева контролировалась с помощью термопары и поддерживалась с точностью до 0,5°C. В связи с тем, что скорость протекания процесса имидизации и степень циклодегидратации ПАК существенно сказываются на электрохимических характеристиках формируемых диэлектрических слоев на поверхности полупроводников и металлических разводов, представляло несомненный интерес исследование кинетических закономерностей превращений форполимера в полиимид с целью оптимизации технологических параметров процесса.

Процесс твердофазной термической циклизации образцов пленок ПАК изучали с помощью метода газожидкостной хроматографии в изотермическом режиме на хроматографе ЛХМ–8МД с детектором по теплопроводности (Колонки термостатировались при 127°C, температура катарометра 206°C). Метод основан на количественном

определении выделяющейся воды в процессе реакции циклодегидратации форполимера. Газ-носитель, одновременно обеспечивающий и инертную среду в зоне реакции, поступал в термостатированный реактор с образцом ПАК. Выделяющиеся при нагревании в изотермических условиях в течение заданного времени вода и остатки растворителя с потоком газа-носителя через подогреваемый капилляр задерживались в ловушке с низкой температурой, создаваемой жидким азотом. Затем образец удалялся из реакционной зоны, а сконденсированные в ловушке продукты реакции при нагревании последней испарялись и вносились потоком газа-носителя на разделительную колонку, обеспечивающую их четкое разделение за счет различного времени удерживания. Качественный контроль за ходом превращения осуществлялся с помощью метода ИК-спектроскопии по появлению в спектрах полос, характерных для образующихся имидных циклов.

В связи с тем, что процесс твердофазной циклизации сопровождается диффузией выделяющихся продуктов реакции, при кинетических исследованиях важен выбор толщины пленки и скорости газаносителя. Предварительными исследованиями было установлено, что при толщине пленок 1–2 мкм в условиях проведения экспериментов скорость циклизации ПАК не зависит от толщины при скорости газаносителя 40–150 мл/мин. Поэтому эксперимент проводили, используя толщину пленок ПАК 1–2 мкм при скорости газаносителя 40 мл/мин. За ходом процесса следили по количеству выделившейся воды, оцениваемой по площадям хроматографических пиков. Количественные определения проводили с помощью калибровочного графика. Как показали результаты исследований кинетические кривые процесса термической твердофазной циклизации ПАК при всех изученных температурах имеют предельный характер. Установлено, что ПАК, модифицированные олигоаминоамидокислотами циклизуются несколько труднее, чем немодифицированные образцы пленок. Проведенные исследования кинетики циклизации показали, что процесс на начальных стадиях для всех изученных образцов пленок описывается уравнениями первого порядка, Рассчитанные энергии активации циклизации ПАК во всех случаях больше энергии активации распада ПАК, то есть при достаточно высоких температурах константа скорости циклизации значительно выше константы скорости распада о-карбоксамидной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паушкин Я.М., Омаров О.Ю., Левашова В.И. // Докл. АН БССР. – 1972. – Т.16, № 10. – С.132–134.