

А. И. Глоба, аспирант; Э. Т. Крутько, профессор

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИМИДИЗАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК

In this article the results of hardphase high-temperature imidization process of modified polyimide films are presented.

Проведение высокотемпературной твердофазной циклизации полиамидокислот приводит к превращению форполимера в полиимид и приобретению полимером комплекса присущих ему ценных свойств, таких как высокие электрофизические с хорошими деформационно-прочностными и термическими свойствами, сохраняющимися в широком температурном интервале при воздействии ионизирующих излучений, агрессивных технологических сред. Поскольку при этом полимер теряет растворимость в органических растворителях, данную стадию процесса осуществляли путем прогрева изделия – пленки, полученной из раствора полиамидокислоты (ПАК) методом центрифугирования, – в термощкафу в атмосфере азота. Превращение ПАК в полиимид описывается схемой, приведенной на рис. 1.

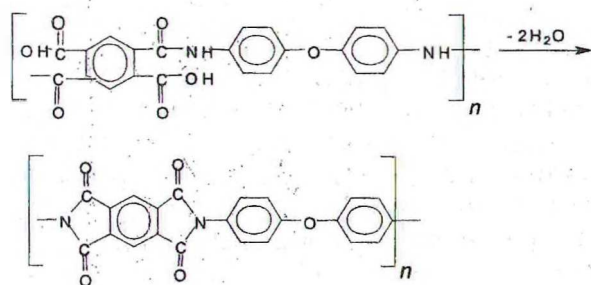


Рис. 1. Схема превращения ПАК в полиимид

Установлено, что процесс термической имидизации ПАК завершается полностью при ступенчатом подъеме температуры до 300–320°C за 2–3 ч и выдержке при этой температуре в течение 15 мин. Описанный режим циклизации применяется при производстве так называемых самонесущих полиимидных пленок, при изготовлении электротехнических изделий. Однако он не может быть использован при производстве микроэлектронных изделий, особенно на основе такого полупроводникового материала, как арсенид галлия, потому что воздействие столь высокой температуры приводит к деградации свойств этого материала. Проведенные ранее в микроэлектронике разносторонние исследования привели к компромиссному решению, которое состоит в том, что имидизация ПАК, нанесенной на подложку методом центрифугирования, проводится на мик-

роэлектронном изделии путем его прогрева при 200°C в атмосфере осушенного инертного газа в течение 4 ч. При такой термообработке полиимидный слой приобретает хорошие диэлектрические свойства, выдерживает воздействие всех технологических сред в процессе изготовления изделия, сохраняет стабильность параметров в течение полного срока службы изделия (7–8 лет) [1].

Представляло интерес изучить эту стадию процесса при использовании модифицированных ПАК.

Как показано многими исследователями [2, 3, 4], одним из лучших методов изучения имидизации ПАК является ИК-спектроскопия. Исследование проводят по наличию и интенсивности полос поглощения с максимумами 1780, 1380, 720 см⁻¹, соответствующих пятичленным имидным циклам. Например, в [3] этим методом изучена кинетика имидизации пленок и показано, что с увеличением времени термообработки степень превращения ПАК в полиимид (степень имидизации) увеличивается. Ее определяли как

$$i = \frac{D}{D_{300}},$$

где D – оптическая плотность пленки на полосе 1380 или 1780 см⁻¹, подвергнутой термообработке при определенной температуре в течение заданного времени; D_{300} – оптическая плотность полностью имидизированного образца (прогретого 15 мин при 300°C).

Достигая определенного для каждой температуры предельного значения i монотонно возрастает, а с повышением температуры процесс имидизации ускоряется. При температуре 200°C степень имидизации достигает 82%.

Этот же метод применен нами для изучения имидизации модифицированных ПАК.

Спектры поглощения пленок снимали на Фурье-ИК-спектрометре Nicolet 7101. Как видно из рис. 2, на котором представлен ИК-спектр пленки из синтезированной нами немодифицированной полиамидокислоты, не подвергнутой термической обработке, а лишь высушенной при температуре 100°C, в нем практически отсутствуют полосы 1780 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 $3500\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, обусловленных поглощением карбоксиамидных связей, подтверждает ПАК-структуру пленки. Прогрев пленки при более высокой температуре приводит к исчезновению этих полос и появлению и усилению имидных полос 1780 , 1380 и 720 см^{-1} , что видно из представленного на рис. 3 ИК-спектра пленки из немодифицированной ПАК, подвергнутой имидизации путем ступенчатого подъема температуры в течение 2 ч до 320°C . Полосы с максимумами 3500 и 2450 см^{-1} соответствуют поглощению кремниевой под-ложки [5].

На рис. 4 представлен ИК-спектр немодифицированной пленки, циклизация которой

проведена прогревом при 200°C в течение 4 ч. Анализ спектров, представленных на рис. 3 и 4, показывает, что, если принять степень имидизации полиимида, подвергнутого прогреву до 320°C , за 100% (на полосе поглощения с $\nu = 1780\text{ см}^{-1}$ пропускание $T = 27\%$), то степень имидизации полиимида, полученного прогревом немодифицированной пленки при 200°C в течение 4 ч, достигает 82%, так как ее пропускание при $\nu = 1780\text{ см}^{-1}$ составляет 32,5%.

Результаты изучения имидизации пленок из ПАК, модифицированной коричневой, ацетилендикарбоновой кислотами и 4,4'-бис-(диметиламино)бензофеноном при температуре 200°C , приведены в табл. 1. Толщина пленок $2,8\text{ мкм}$ (разбавление ПАК : ДМФА = 10 : 1, скорость центрифуги 4500 об/мин).

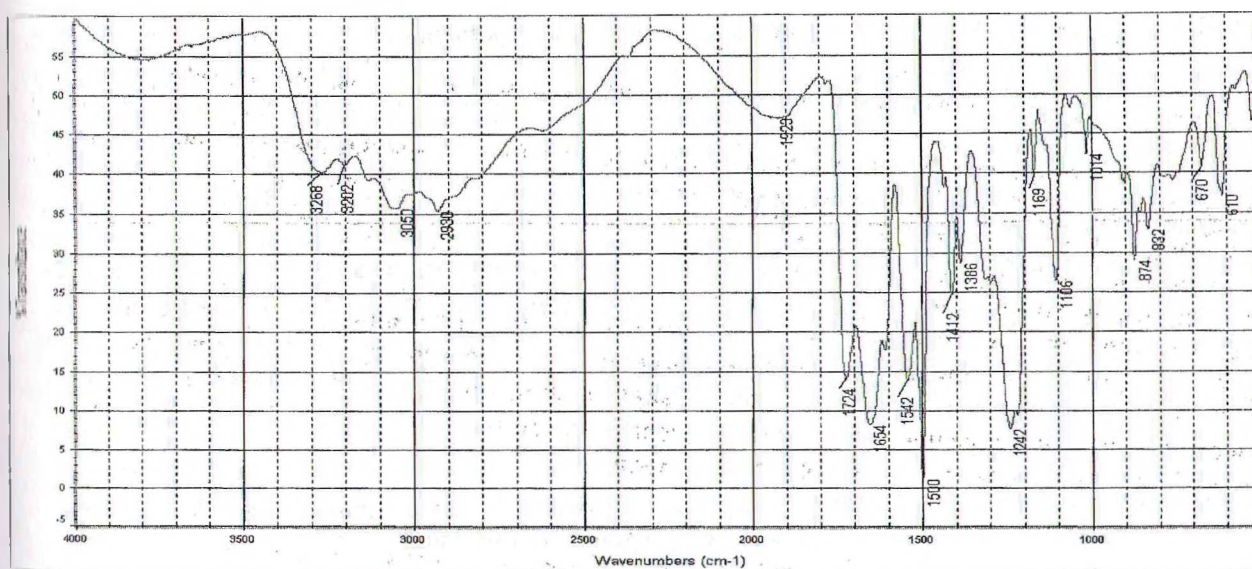


Рис. 2. ИК-спектр немодифицированной неимидизированной ПАК-пленки

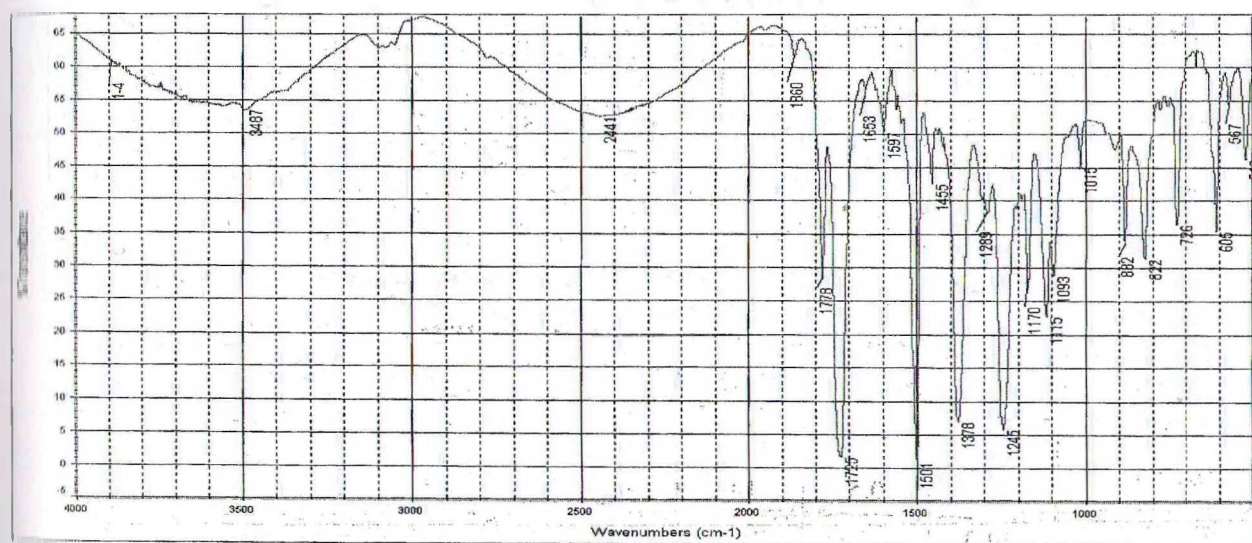


Рис. 3. ИК-спектр пленки немодифицированного ПИ, имидизированного при прогреве ПАК до 320°C

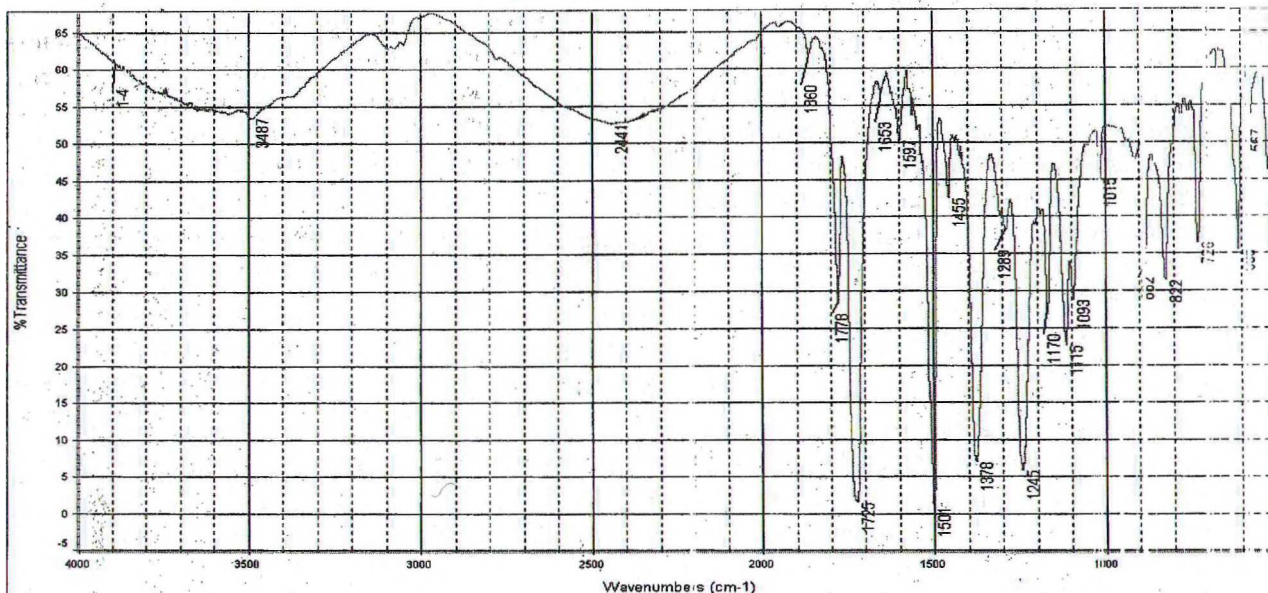


Рис. 4. ИК-спектр пленки, имидизированной прогревом немодифицированной ПАК при 200°C в течение 4 ч

Эта зависимость получена измерением пропускания T (%) при $\nu = 1780 \text{ см}^{-1}$ после прогрева пленок, нанесенных на пластинку из кремния, прозрачного для ИК-излучения, при 200°C в течение определенного времени.

Более наглядно влияние введенных модификаторов на процесс имидизации пленок представлено в табл. 2 и на рис. 5.

Приведенные на рис. 5 величины степени имидизации ПАК вычислены исходя из содер-

жащихся в табл. 1 значений пропускания T (%) излучения с $\nu = 1780 \text{ см}^{-1}$ по формуле:

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

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

Таблица 1

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

Образец	Пропускание при продолжительности нагрева, 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

Таблица 2

Зависимость степени имидизации i (%) полиимидных пленок от продолжительности прогрева при 200°C

Образец	Степень имидизации при продолжительности нагрева, ч							
	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

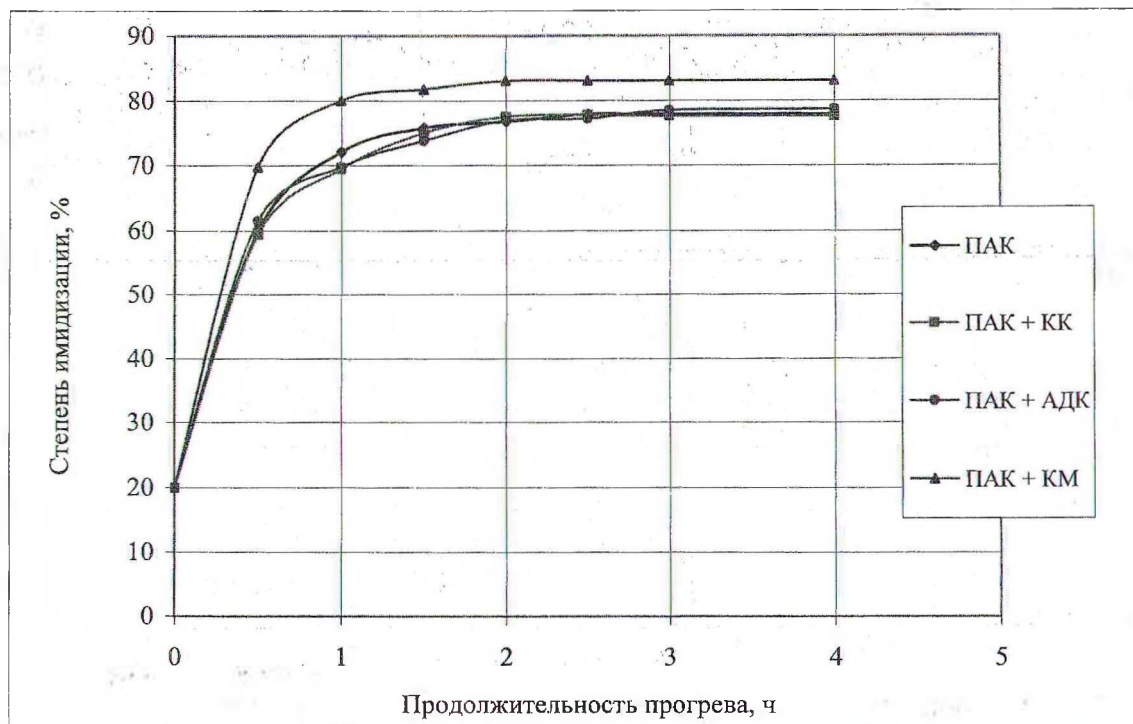


Рис. 5. Зависимость степени имидизации пленок от продолжительности прогрева при 200°C и вида модификатора

Как видно из рис. 5, процесс имидизации ПАК, модифицированной коричневой и ацетилендикарбоновой кислотами, практически не отличается от имидизации немодифицированной ПАК. График зависимости степени имидизации ПАК, модифицированной 4,4'-бис-(диметиламино)бензофеноном, отличается довольно существенно и показывает, что имидизация протекает несколько быстрее, достигая хоть и не намного, но большей степени завершенности (предельного значения $\tau = 83\%$).

Следует отметить, что введение модификаторов в ПАК на виде ИК-спектров соответ-

ствующих модифицированных пленок не отражается. Это связано, по-видимому, с тем, что вводимые количества модификаторов не большие, а их полосы поглощения совпадают с полосами поглощения ПАК.

Введение коричневой и ацетилендикарбоновой кислот в полиамидокислоту приводит, вероятно, к повышению молекулярной массы полимера и образованию сшитых пространственных структур за счет взаимодействия этих модификаторов по ненасыщенным связям с концевыми ангидридными группами ПАК по реакции полиприсоединения с образованием амидных связей.

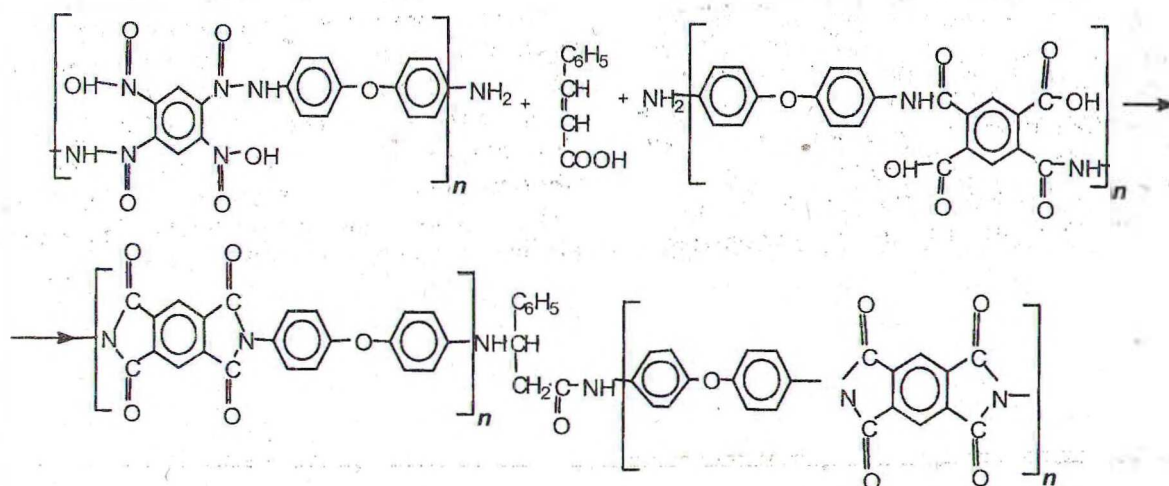


Рис. 6. Взаимодействие полиамидокислоты с коричневой кислотой

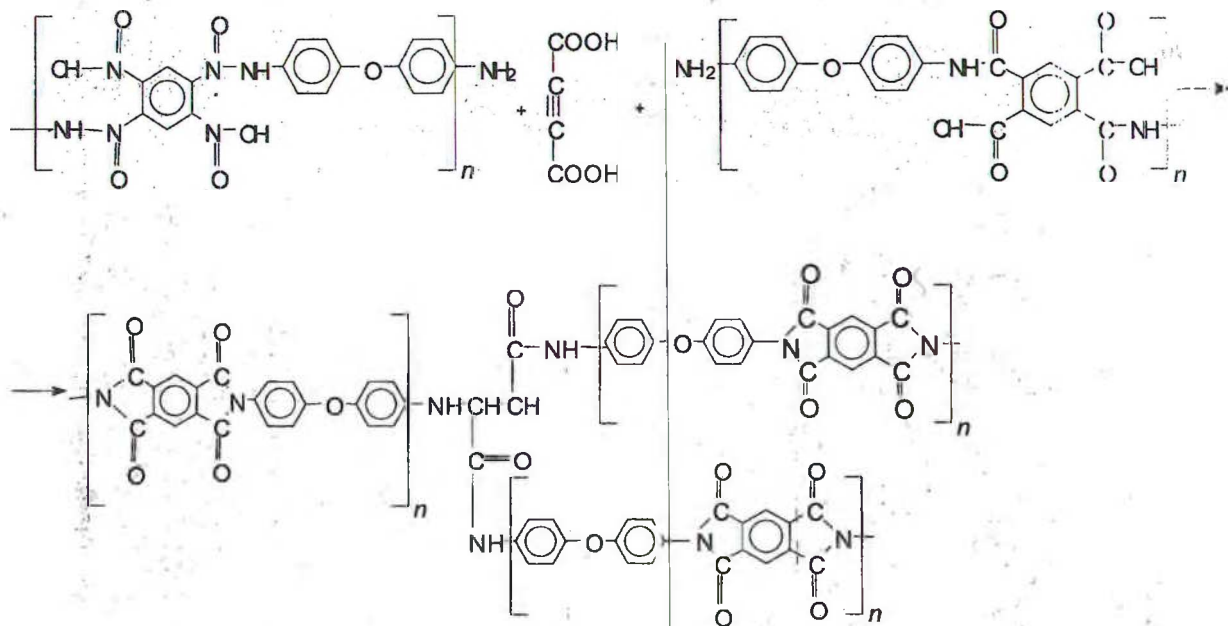


Рис. 7. Взаимодействие полиаминокислоты с ацетилендикарбоновой кислотой

Взаимодействие ПАК с коричной кислотой представлено на рис. 6. Взаимодействие ПАК с ацетилендикарбоновой кислотой протекает, по-видимому, по схеме, представленной на рис. 7.

Таким образом, при модификации полиаминокислоты ненасыщенными кислотами происходит образование структуры, содержащей наряду с полиимидными звеньями некоторое количество полиамидных звеньев.

Модифицирование ПАК 4,4'-бис-(диметиламино)бензофеноном связано, по-видимому, с каталитическим действием этого соединения, содержащего третичный азот, на процесс термической имидизации ПАК. Основанием для такого предположения является установленное ранее каталитическое действие третичных аминов (пиридина, хинолина, diazобидциклооктана) на процесс химической имидизации полиаминокислот при воздействии смеси уксусного ангидрида с бензолом [6]. Каталитическое действие этого модификатора приводит к ускорению процесса имидизации и достижению такой же степени имидизации, что и для немодифицированной ПАК, за время на 1,5 ч меньше. В композиции ПАК 4,4'-бис-(диметиламино)бензофеноном предельная степень имидизации достигается

после прогрева при 200°C в атмосфере осушенного азота в течение 2,5 ч.

Литература

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / Пер. с нем. Н. В. Афанасьева, Г. М. Цейтлина; Под ред. Я. С. Быгодского. — М.: Химия, 1984. — 1056 с.
2. Адрова Н. А., Бессонов М. А., Рудакон А. И. и др. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. — Л.: Наука, 1963. — 212 с.
3. Бессонов М. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. — Л.: Наука, 1983. — 446 с.
4. Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Мартинкевич А. А., Дроздова Д. А. Полиимиды. Синтез, свойства, применение. — Мн.: БГТУ, 2002. — 303 с.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Пер. с англ. Н. Б. Куплетской, Л. М. Эпштейн; Под ред. А. А. Мальцева. — М.: Мир, 1965. — 216 с.
6. Глоба И. И., Крутько Э. Т., Глоба А. И., Прокопчук Н. Р. Модифицирование полиаромеллитимида ароматическими триаминами // Тез. докл. 68-й науч.-техн. конф., Минск, 2-7 февр. 2004 г. — Мн.: БГТУ, 2004. — С. 26.