

高耐热、低介电常数含氟聚酰亚胺材料的合成与性能研究*

刘金刚 尚玉明 范琳 杨士勇**

(工程塑料国家重点实验室 分子科学中心 中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 合成了一系列新型含氟耐高温、低介电常数聚酰亚胺(PI)材料,并对其进行了热性能、电性能等方面的测试.结果表明,这类分子结构中含吡啶环单元的材料可保持PI固有的耐热性能,其在氮气下的热分解温度为545~601℃;而侧链的双三氟甲基取代结构一方面使分子具有较高的氟含量,另一方面增大了分子的自由体积,这两方面的共同作用使得这类材料具有优良的介电性能,其介电常数为2.86~2.91;击穿电压为150.4~197.3 kV/mm.

关键词 聚酰亚胺, 三氟甲基, 耐高温, 低介电常数

现代微电子工业的发展对所用材料提出了越来越高的性能要求^[1].作为一种有着优良综合性能的有机高分子材料,聚酰亚胺(PI)在微电子工业中广泛用于芯片表面的钝化与封装材料、 α -粒子屏蔽材料、多层布线的层间绝缘材料和用于制图、通孔的光致抗蚀剂材料以及柔性印制电路板的基体材料和液晶显示器件的取向膜材料等等^[2].虽然普通商品PI材料在微电子工业中得到了广泛的应用,但目前在一些特殊领域中的应用却由于受通用PI结构所带来的性能而受到了很大的限制,主要表现在固化温度偏高、颜色偏深、介电常数偏高等等^[3].例如集成电路工业中为了达到更高的集成度,要求芯片的尺寸越来越小,这样芯片中信号传输的延迟时间也会相应增加.由于信号的传输速度与所用PI层间绝缘材料介电常数的平方根成正比,因此为了提高信号的传输速度,就必须降低PI层间绝缘材料的介电常数.根据1998年SEMATECH(Semiconductor manufacturing and technology, 半导体厂商的一个世界性非赢利组织,主要评价新材料、工艺以及设备)对层间绝缘材料介电常数的预测,到2002年,这类材料的介电常数为2.0~2.5^[4],而标准型PI材料的介电常数一般为3.0~3.5,因此很难达到此要求.

Simpson及其合作者系统研究了关于低介电常数PI材料的若干基础问题,并提出了降低PI介电常数的方法^[5]:(1)采用具有低摩尔极化度的二酐和二胺单体;(2)采用具有高自由体积的二酐

和二胺单体;(3)将F原子引入PI的分子结构中等.目前对于低介电常数含氟PI材料的研究也绝大多数集中在这几方面.随着PI分子结构中氟含量的增加,PI的介电常数虽然会随之下降,但很多情况下会牺牲其固有的某些优良特性,如耐热性降低、力学性能变差等等.因此研究开发兼具高耐热性与低介电常数的PI材料一直是人们研究的热点话题.

本研究中以4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA)作为二酐单体,1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯(*p*-6FAPB)、1,1-双(4-氨基苯基)-1-(3',5'-双三氟甲基)苯基-2,2,2-三氟乙烷(9FDA)、4-(3',5'-双三氟甲基苯基)-2,6-双(4"-氨基苯基)吡啶(*p*-DTFAP)以及4-(3',5'-双三氟甲基苯基)-2,6-双(3"-氨基苯基)吡啶(*m*-DTFAP)作为二胺单体,通过两步缩聚法,合成了4种高氟含量PI材料并系统研究了这类材料结构与其性能的关系.*p*-DTFAP与*m*-DTFAP两种单体中都含有含氟庞大侧基取代的吡啶单元,吡啶环可与相邻的苯环形成共轭,而庞大的含氟取代结构则可能会降低材料的介电常数,将这两种因素加以统一则有望实现合成兼具耐热与低介电常数两方面要求的新型材料.

1 实验部分

1.1 原料

4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA),Hoechst Celanese Corp,乙酸酐重结晶处

理. 1, 4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯(*p*-6FAPB)、1, 1-双(4-氨基苯基)-1-(3', 5'-双三氟甲基)苯基-2, 2, 2-三氟乙烷(9FDA)、4-(3', 5'-双三氟甲基苯基)-2, 6-双(4"-氨基苯基)吡啶(*p*-DTFAP)以及 4-(3', 5'-双三氟甲基苯基)-2, 6-双(3"-氨基

苯基)吡啶(*m*-DTFAP)均为本实验室合成^[6], 乙醇重结晶处理, 4 种含氟单体的物理化学性质如表 1 所示. *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), 北京化学试剂公司, 使用前经 CaH₂ 脱水并减压蒸馏.

Table 1 Characterization of the fluorinated diamine monomers

Diamines	Melting point(℃)	FTIR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (DMSO- <i>d</i> ₆)
<i>p</i> -6FAPB	133.9	3477, 3449, 3054, 1632, 1491, 1451, 1341, 1260, 1221, 871	6.94, 6.88, 6.80 ~ 6.84, 6.40 ~ 6.76, 3.61
9FDA	< 30	3386, 3325, 3033, 1668, 1501 1336, 1287, 864	8.15, 7.59, 6.67 ~ 6.62, 6.55 ~ 6.51, 5.38
<i>p</i> -DTFAP	224.3	3453, 3358, 3039, 1621, 1546, 1387, 1281, 832	8.95, 8.68, 8.18 ~ 8.20, 8.02, 5.24
<i>m</i> -DTFAP	204.9	3346, 3217, 3049, 1621, 1552, 1389, 1278, 865	8.62, 8.22 ~ 8.24, 8.18, 7.52, 7.49 ~ 7.51, 7.22 ~ 7.24, 6.70 ~ 6.72, 5.28

1.2 测试手段

特性粘度采用 Ubbelohde 粘度计测试, 测试温度为 30℃, 样品为浓度为 0.5 g·dL⁻¹ 的聚酰胺酸的 NMP 溶液. 吸水率测试是通过将薄膜样品(3.0 cm × 1.0 cm × 0.05 cm)于 25℃下浸润于去离子水中 24 h, 然后快速干燥、称量, 并按式(1)来计算. 红外光谱采用 Perkin-Elmer 782 型傅立叶红外光谱仪测定, 样品为薄膜, 扫描范围为 4000 ~ 370 cm⁻¹. 紫外光谱采用 Hitachi U-3210 光谱仪进行测试, 扫描范围为 190 ~ 800 nm. 量热示差扫描分析(DSC)与热重分析(TGA)采用 Perkin-Elmer 7 系列热分析仪测定, 升温速度 10 K/min, 氮气氛. 力学性能采用 Instron 1122 万能实验机测定, 载荷为 20 N, 拉伸速度为 10 mm/min, 走纸速度为 200 mm/min. 表面电阻(*R*_s)及体积电阻(*R*_v)的测试采用上海第六电表厂生产的 ZC36 型超高电阻测试仪进行, 并按式(2)来计算. 介电常数的测定采用上海无线电器材厂生产的 QBG-3 型介电常数测试仪.

$$W = (G_1 - G_2)/G_2 \times 100\% \tag{1}$$

其中, *W* 为吸水率(%); *G*₁、*G*₂ 分别为吸水后和吸水前样品的质量(g)

$$R_v = R_s \times 2/[L_1 \times (D_2/D_1)] \tag{2}$$

其中, *D*₁: 测量电极直径(cm), *D*₂: 保护电极直径(cm). (本电极: *D*₁ = 5 cm; *D*₂ = 5.4 cm; 2/[*L*₁ × (*D*₂/*D*₁)] = 81.6).

1.3 PI 的合成

采用两步法工艺制备了 4 种低介电常数聚酰胺胺材料, 下面以 PI-3 为例说明其合成步骤.

在一个配有机机械搅拌、氮气入口以及冷凝管的 100 mL 三口瓶中加入 4.7342 g (10 mmol) *m*-DTFAP 以及 37 mL NMP, 通入氮气, 水浴冷却下搅拌 0.5 h 得到浅黄色透明溶液. 将 4.4424 g (10 mmol) 6FDA 在 15 min 内分批加入到体系中. 加完后继续搅拌 24 h 得到浅黄色聚酰胺酸粘稠溶液, 特性粘度(NMP, 0.5 g·dL⁻¹)为 0.86 dL·g⁻¹. 将此溶液倾倒在干净的玻璃板上按如下程序升温进行热亚胺化: 80℃/6 h, 120℃/2 h, 150℃/2 h, 200℃/2 h, 300℃/2 h 得到平整的浅黄色 PI 薄膜. FT-IR (film, cm⁻¹): 1775、1720、1385.

PI-1 (6FDA/*p*-6FAPB), PI-2 (6FDA/9FDA) 以及 PI-4 (6FDA/*p*-DTFAP)按同样的方法合成.

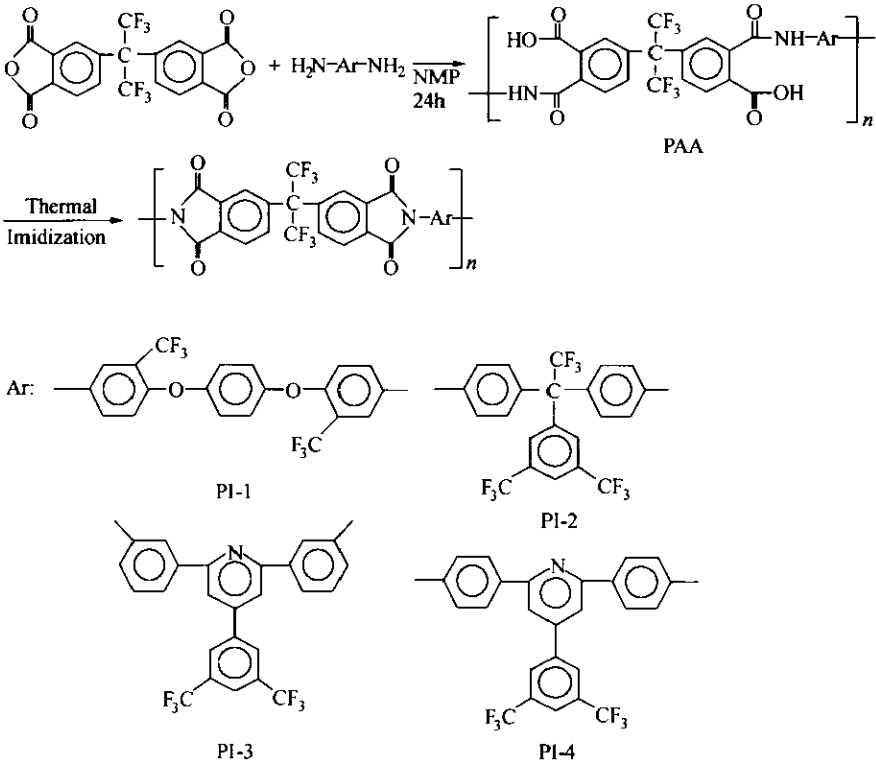
2 结果与讨论

2.1 聚酰胺胺合成

聚合反应式如式 1 所示, 聚合反应结果如表 2 所示. 从表 2 可以看出, 聚酰胺酸(PAA)的特性粘度为 0.54 ~ 1.02 dL/g. PAA-2 的特性粘度最低, 这主要是由于 9FDA 的活性较差造成的. 虽然含氟取代基对于二胺单体活性的影响较为复杂, 但 Okude 等经研究发现二胺的反应活性取决于氨基氮原子的电子密度, 由于 NMR 化学位移与电子密度密切相关, 因此 NMR 化学位移值可以作为单体反应活性的指标. 对于二胺单体, 氨基氢的¹H-NMR 的化学位移越小, 则其氮原子上的电子密度越大, 单体的活性越高^[7]. 从这一点来说, 本研究所采用的 4 种含氟二胺单体的氨基氢的¹H-NMR 的化学位移大小顺序为: δ_{9FDA} (5.38) > δ_{*m*-DTFAP}

(5.28) > $\delta_{p\text{-DTFAP}}$ (5.24) > $\delta_{p\text{-6FAPB}}$ (3.61), 因此单体的反应活性次序为: 9FDA < *m*-DTFAP < *p*-DTFAP < *p*-6FAPB. 这与本实验的结果是一致的, 由于 9FDA 的反应活性相对最差, 聚合过程中分子量难以增大, 因此薄膜的品质也最差. 将 PAA 溶液进行升温程序热亚胺化得到了品质不同的 PI 薄膜. PI-1、PI-3 和 PI-4 薄膜表现出良好的柔韧性, 而

PAA-2 经热亚胺化后无法得到连续的薄膜, 表明 PAA-2 的分子量较低. 从吸水率测试结果可以看出, PI-3 的吸水率最大, 为 0.58%, 这主要是由于 PI-3 结构中庞大的三氟甲基使其分子链的堆砌密度较小的缘故. 而对于 PI-1, 其三氟甲基位于主链的苯环上, 分子的自由体积相对较小, 因此薄膜的吸水率较小, 只有 0.32%.



Scheme 1 The synthesis of polyimides

Table 2 The preparation and thermal properties of polyimides^{*}

PI	FC (%)	η_{inh} (dL/g)	Film quality	W_u (%)	T_g ($^{\circ}$ C)	T_d ($^{\circ}$ C)	$T_{5\%}$ ($^{\circ}$ C)	$T_{10\%}$ ($^{\circ}$ C)	R_w (%)
PI-1	31.84	1.02	F. T.	0.32	248.2	554.5	534.6	559.8	42
PI-2	34.38	0.54	B	—	254.3	544.7	534.8	562.1	45
PI-3	25.88	0.86	F. T.	0.58	249.6	601.0	564.4	596.6	58
PI-4	25.88	0.82	F. T.	0.46	281.7	552.3	550.5	582.5	56

^{*} FC: fluoro content; W_u : water uptake; T_d : initial thermal decomposition temperature; $T_{5\%}$, $T_{10\%}$: temperatures at 5% and 10% weight loss; R_w : residual weight at 700 $^{\circ}$ C; F. T.: flexible and tough; B: brittle

图 1 给出了 PI 的 FT-IR 谱图, 在所有的 PI 特征吸收峰处都观察到了酰亚胺的吸收, 即位于 1780 cm^{-1} 及 1720 cm^{-1} 附近的羰基 C=O 的不对称及对称伸缩振动峰以及 1383 cm^{-1} 附近的 C—N 键的伸缩振动峰, 表明所合成的 PI 是成功的. 图 2 给出了 PI 薄膜的紫外可见光谱, 从谱图中可以看出, PI 薄膜的紫外截止波长为 310 ~ 325 nm 间, 而

450 nm 处的透光率超过 80%, 表明材料在较宽的光谱范围内具有良好的透明性. PI-3 的透明性要优于其它两种薄膜, 这主要是由于分子结构中, 电负性较大的氟原子切断了电子云的共轭, 有效阻止了电荷转移络合物 (CTC) 的形成, 此外间位取代的结构也是造成 PI-3 薄膜颜色较浅的原因之一.

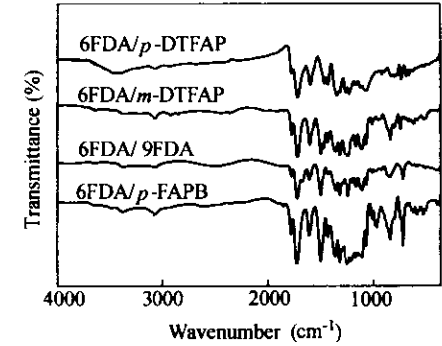


Fig. 1 The FT-IR spectra of polyimides

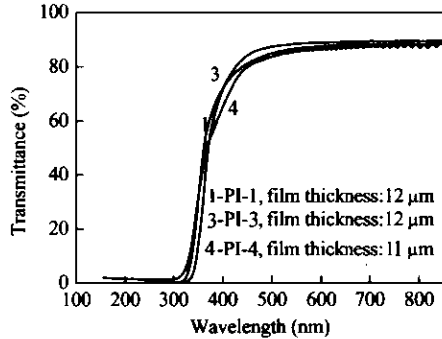


Fig. 2 The UV-Vis spectra of polyimides

2.2 热性能

表 2 给出了氮气氛下 PI 的热分解温度 (T_d)、5% 失重温度 ($T_{5\%}$) 以及 10% 失重温度 ($T_{10\%}$)，图 3 给出了 PI 的 TGA 曲线. 从中可以看出, PI 具有优良的热性能, 其起始热分解温度在 552 ~ 601 ℃ 间, 5% 与 10% 重量损失温度分别在 534 ~ 564 ℃ 和 560 ~ 596 ℃ 间, 700 ℃ 时的重量残留百分数为 42% ~ 58%. 其中 PI-3 的热性能最为优异, 其起始热分解温度高达 601 ℃, 700 ℃ 时的重量残留百分数为 58%. PI-3 优良的耐热性能主要是由于其分子结构中含有刚性的吡啶环结构, 其可与相邻的苯环形成大的共轭键, 因此表现出优良的耐热性. PI-1 分子结构中存在的柔性醚键在一定程度上造成了其耐热性的下降. PI 的玻璃化转变温度 T_g 在 248 ~ 281 ℃ 间, 其 DSC 曲线如图 4 所示. 从图中可以看出, PI-1 的 T_g 值最低, 为 248.2 ℃, 而 PI-4 的 T_g 值最高, 为 281.7 ℃. 这主要是由于在 PI-1 分子结构中存在柔性的醚键, 因而分子链段易于在加热状态下运动所造成的.

2.3 力学性能

表 3 给出了 PI 的力学性能测试结果. 从表中

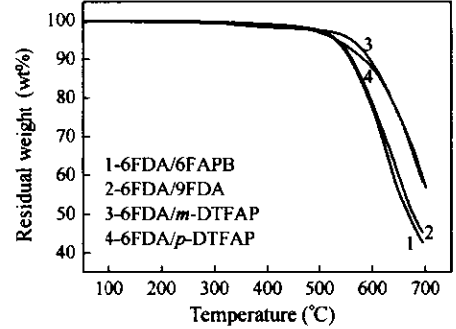


Fig. 3 The TGA curves of polyimides (in N₂, heating rate: 10 K/min)

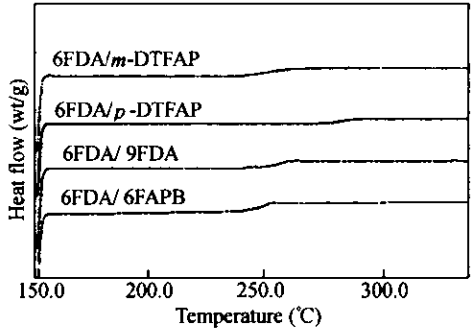


Fig. 4 The DSC curves of polyimides (in N₂, heating rate: 10 K/min)

可以看出, 除了 PI-2 无法得到连续的薄膜外, 其它 PI 的拉伸强度为 94.2 ~ 147.3 MPa, 断裂伸长率为 9% ~ 16%, 杨氏模量为 0.92 ~ 1.11 GPa, 表明材料具有较好的力学性能. PI-1 的断裂伸长率最大, 这主要是由于其分子链的柔性较大造成的, 相比之下, PI-3 与 PI-4 分子结构的刚性要大得多, 因此其力学性能要稍差于 PI-1.

2.4 电性能

PI 薄膜的电性能测试结果如表 3 所示. 从表中可以看出, PI 薄膜的表面电阻 R_s 与体积电阻 R_v 分别为 10^{14} 与 10^{15} 数量级, 表明材料具有良好的介电性能. 1 MHz 外加频率下, PI-1 的介电常数为 2.91, PI-3 为 2.86, PI-4 为 2.88, 表明材料具有较低的介电常数. JP2000-297067 报道了 6FDA/p-6FAPB 薄膜在 1 MHz 外加频率下的介电常数为 2.92^[8], 与本研究的实验结果基本一致. 图 5 给出了 PI-1 与 PI-3 薄膜的介电常数随频率的变化曲线. 从图中可以看出, 二者的介电常数均随测试频率的增大而逐渐减小, 到高频时 ($> 10^5$ Hz) 逐渐趋于稳定. 当频率小于 10^4 Hz 左右时, PI-1 的介电

常数小于 PI-3,而当频率大于 10^4 Hz 时,PI-3 的介电常数则小于 PI-1.这可能是因为 在较低测试频率下,PI 分子结构中氟含量(PI-1 的氟含量大于 PI-3)对于降低介电常数的贡献大于自由体积的贡献,因此 PI-1 的介电常数小于 PI-3.随着测试频率的增加,自由体积对于降低介电常数的贡献逐渐起到主导地位,因此 PI-3 的介电常数逐渐小于 PI-1.此外,电介质的介电常数大小取决于介质的极化,而介质的极化与介质的分子结构及其所处的物理状态有关,介质的极化机理包括电子极化、原子极化和取向极化,其中又以取向极化的贡献最大.取向极化的程度直接受介质分子极性大小的影响.极性大的分子其介电常数也大.从这一点

来说,PI-3 的分子结构中由于存在极性的吡啶结构,因此其介电常数略高于 PI-1.但一般来说,主链上的极性基团活动性较小,其取向需要伴随主链构象的改变,因此虽然 PI-3 分子结构中存在吡啶单元,但其介电常数依然较低.总之,分子结构中较高的氟含量、对称的氟取代结构以及由于庞大的侧基而造成的较大的自由体积等几个方面的因素造成了 PI-3 具有较低的介电常数,而且吡啶结构的存在保证了 PI-3 可在不牺牲耐热性能的同时降低其介电常数.PI-1、PI-3 以及 PI-4 的击穿电压分别为 197.3 kV/mm、185.5 kV/mm 和 150.4 kV/mm,表明材料具有较为优良的电绝缘性能.

Table 3 Mechanical and electrical properties of polyimides *

PI	E_B (%)	T_S (MPa)	Y_M (GPa)	$R_v \times 10^{14}$ (Ω)	$R_s \times 10^{15}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ϵ (1 MHz)	V (kV/mm)
PI-1	16	147.3	0.92	7.3	8.2	2.91	197.3
PI-2	-	-	-	-	-	-	-
PI-3	11	122.1	1.11	5.1	3.8	2.86	185.5
PI-4	9	94.2	1.05	1.6	2.2	2.88	150.4

* E_B : elongation at break; T_S : tensile strength; Y_M : Young's module; R_v : volume resistance; R_s : surface resistance; ϵ : dielectric constant; V : break down voltage

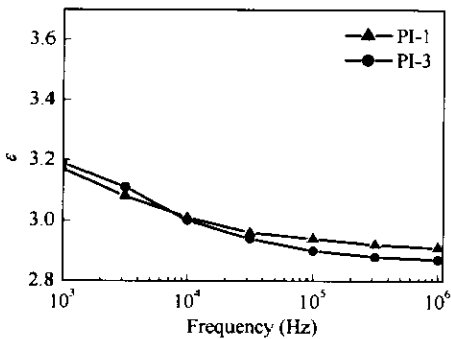


Fig. 5 Influence of the frequency on the dielectric constant of polyimides

综上所述,研究了高耐热、低介电常数聚酰亚胺材料的分子制备技术及其结构与性能的关系.经研究发现,在 PI 分子结构中引入刚性的吡啶结构可在保持其优良耐热性能的同时不过多地牺牲其力学性能.例如,PI-3 的起始热分解温度为 601℃,700℃下的残留重量为 58%,其薄膜的断裂伸长率为 11%,拉伸强度为 122.1 MPa,表明材料具有较为优良的综合性能.另一方面,PI-3 具有较为优良的电性能,1 MHz 下的介电常数为 2.86,击穿电压为 185.5 kV/mm,这主要是由于其分子结构中较高的氟含量、对称的氟取代结构以及较大的自由体积等几个方面共同作用的结果.

REFERENCES

1 Yang Shiyong (杨士勇).Semiconductor Technology(半导体技术),1998,23(6):41~45
2 Gao Shengqiang (高生强),Yang Shiyong (杨士勇).Dielectric Materials Communication(绝缘材料通讯),1999,1:11~18
3 Sun Zhongxian (孙忠贤).Electronic Chemicals (电子化学品).Beijing(北京):Chemical Industry Press (化学工业出版社),2001. 65~144
4 Maier G.Prog Polym Sci,2001,26:7
5 Simpson J O,St Clair A K.Thin Solid Films,1997,308~309:480~485
6 Liu Jingang (刘金刚). Doctoral thesis (博士论文). Synthesis and Characterization of New Fluorinated Polyimides and the Applications in Microelectronic Fields. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science(中国科学院化学研究所),2002.5
7 Okude K,Miwa T,Tochigi K,Shimanoki H. Polym Prepr,1991,32(1):61~62

8 Kuroki T, Shibuya A, Tamai M. JP patent, C08g, 2000-297067. 1999-04-14

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FLUORINATED POLYIMIDES WITH HIGH HEAT RESISTANCE AND LOW DIELECTRIC CONSTANT

LIU Jingang, SHANG Yuming, FAN Lin, YANG Shiyong

(Center for Molecular Science, State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract New fluorinated polyimides with high heat resistance and low dielectric constants have been synthesized by a two-step procedure. The thermal, mechanical and electrical properties were measured, which indicated that the polyimides with pyridine moieties in the main chain showed both good heat resistance and mechanical properties with initial thermal decomposition temperatures of 545 ~ 601 °C in nitrogen and elongation at break of 9% ~ 16% and tensile strength of 94.2 ~ 147.3 MPa. The polyimide films showed also good dielectric properties with dielectric constants of 2.86 ~ 2.91 at 1 MHz frequency and breakdown voltage of 150.4 ~ 197.3 kV/mm, which was mainly because of the high fluoro-content and large free volume in the molecular structures. All the properties made them great potential candidates for advanced packaging in microelectronic applications.

Key words Polyimide, Trifluoromethyl, Heat-resistance, Low dielectric constant