

高折射率高透明性半脂环聚酰亚胺的合成与性能*

刘金刚** 李 卓 杨海霞 杨士勇**

(高技术材料实验室 中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 采用脂环二酐单体 2,3,5-三羧基环戊烷基乙酸二酐(TCAAH)分别与两种含硫芳香族二胺单体 4,4'-双(4-氨基苯硫基)二苯硫醚(3SDA)与 2,7-双(4-氨基苯硫基)噻蒎(APTT)通过两步法制备了两种半脂环聚酰亚胺(PI).制备的 PI 薄膜在可见光波长范围内(400~700 nm)具有优良的透明性,400 nm 处的透过率超过 85%.此外,该系列薄膜还具有好的耐热稳定性,氮气中的起始热分解温度超过 480℃,玻璃化转变温度超过 250℃.PI 薄膜在 632.8 nm 处的折射率大于 1.68,双折射小于 0.006.为了进一步提高 PI 薄膜的折射率,初步考察了 PI 前体溶液聚酰胺酸(PAA)与高折射率无机 TiO₂ 纳米粒子的复合工艺.结果表明,PI-TiO₂ 薄膜同样具有良好的透明性,632.8 nm 处的折射率达到 1.76.

关键词 CMOS 图像传感器,含硫聚酰亚胺,高折射率,高透明性

图像传感器(image sensor,IS)是一种将光学图像信号转换为电信号的装置.目前广泛使用的图像传感器为电荷耦合式装置(CCD).近年来,另外一种 IS 装置,互补金属氧化物半导体图像传感器(CMOS image sensor,CIS)受到了广泛的重视^[1,2].与传统的 CCD 相比,由于 CIS 可与现有的集成电路(IC)装配工艺相结合,因此装配成本大幅度下降,器件尺寸进一步减小,能量消耗进一步降低.这些优良特性使得 CIS 的发展大大超过 CCD,并且在众多光学领域开始取代 CCD.目前 CIS 存在的最大问题之一是其分辨率相对低于 CCD.解决该问题的有效途径之一是使用微透镜(microlens)将光学图像信号更有效地集中在 CIS 内部的光检测器上,从而提高 CIS 的灵敏度.使用微透镜的 CIS 装置的结构如图 1 所示.用于制作微透镜的材料要求具有轻质、高热稳定性、光学透明性、可光刻加工等特性,特别是要求其具有尽量高的折射率和尽量低的双折射^[3].因此有机聚合物是理想的微透镜材料.但是通常的聚合物材料其折光指数在 1.3~1.7 之间,难以满足微透镜制作的要求.

聚酰亚胺(PI)是一种综合性能十分优异的有机高分子材料,广泛应用于微电子、光电子等高新技术领域^[4,5].PI 分子结构中的酰亚胺环结构在赋予 PI 优良的耐热稳定性、机械性能以及介电性能

的同时,也赋予了其高折射率.这种本征高折射率使其在 CIS 用微透镜制作中有着广泛的应用前景.然而,传统的全芳香族 PI,如 Kapton[®][聚(均苯四甲酸二酐 PMDA-4,4'-二氨基二苯醚 ODA)]型 PI 通常具有较深的颜色,同时刚性的骨架结构造成其薄膜具有较高的双折射,这些都严重阻碍了 PI 在微透镜制作中的应用^[6].根据 Lorentz-Lorenz 方程^[7],在有机聚合物材料分子结构中引入具有高摩尔折射率以及低摩尔体积的基团可以显著提高聚合物的折射率.同时,引入柔性分子链节可以有效地降低材料的双折射^[8].另外,从提高 PI 薄膜透明性方面考虑,在 PI 中引入脂环结构可以显著降低 PI 分子结构内部电荷转移络合物的形成,进而显著提高 PI 薄膜的透明性.然而脂环结构的摩尔折射率显著低于芳香结构,因此,引入脂环结构会在一定程度上降低 PI 的折射率.这就需要 PI 的分子结构进行设计,在保持 PI 固有高折射率的前提下,提高 PI 薄膜的透明性,同时降低其双折射.

本研究中将高摩尔折射率基团——硫取代基,包括线性硫醚以及环状噻蒎基(thianthrene)通过二胺单体引入 PI 分子结构中.二酐则采用了一种脂环结构单体——TCAAH,考察了含硫基团以及脂环结构对于 PI 耐热性能、光学透明性以及折射率和双折射的影响.同时,初步考察了 PI-TiO₂

* 2007-08-21 收稿,2007-10-21 修稿,国家自然科学基金(基金号 50403025)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:liujg@iccas.ac.cn; shiyang@iccas.ac.cn

纳米复合薄膜结构与其折射率的关系,为进一步提高 PI 薄膜的折射率奠定了良好的基础。

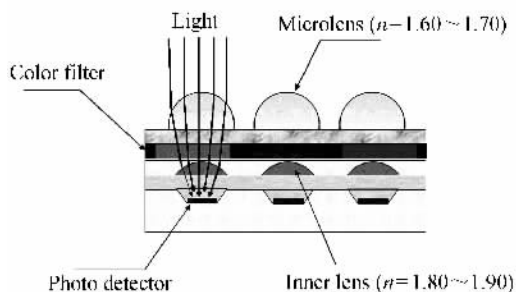


Fig. 1 Illustration of CIS structure

1 实验部分

1.1 原料与试剂

2,3,5-三羧基环戊烷基乙酸二酐 (TCAAH) 由日本 JSR 公司提供,乙酸酐重结晶,120℃减压干燥 24 h。4,4'-双(4-氨基苯硫基)二苯硫醚 (3SDA)^[9]与 2,7-双(4-氨基苯硫基)噻蒎 (APTT)^[10]分别按照文献合成。硅烷改性 TiO₂ 纳米粒子由日本触媒化学公司提供,锐钛矿型,粒径约 10 nm,折射率 n 为 2.0(589 nm),密度为 3.11 g/cm³。N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP),北京化学试剂公司,CaH₂ 回流,减压蒸馏,0.4 nm 分子筛干燥。

1.2 测试

特性粘度采用 Ubbelohde 粘度计测试,测试温度为 30℃,样品为 0.5 g/dL NMP 溶液。傅立叶红外光谱 (FT-IR) 采用 Perkin-Elmer 782 型红外光谱仪测定,试样为 3 μm 的薄膜,量程为 4000 ~ 500 cm⁻¹。紫外-可见光谱 (UV-Vis) 采用 Hitachi U-3210 光谱仪测定,扫描范围为 250 ~ 800 nm。量热示差扫描分析 (DSC) 与热重分析 (TGA) 分别采用 Seiko DSC6300 与 TG/DTA 6300 热分析仪测定,升温速度为 10 K/min,测试环境为氮气。动态机械分析 (DMA) 采用 Seiko DMS 6300 分析仪,升温速度为 2 K/min,频率 1 Hz,测试环境为空气。玻璃化转变温度 (T_g) 定义为损耗模量 E'' 峰值温度。折光指数采用 SaironTech Model SPA-4000 型棱镜耦合仪测试,测试波长为 632.8 nm。 n_{TE} 为面内折射率, n_{TM} 为面外折射率, n_{av} 为平均折射率, $n_{av} = [(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)/3]^{1/2}$ 。双折射 $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$ 。介电常数 (ϵ) 按照 Maxwell 方程由折射率估算, $\epsilon = 1.1n_{av}^2$ [11]。

1.3 PI 合成

以 PI-1 为例说明 PI 的制备过程。在一个配有

机械搅拌,氮气入口以及冷水浴的 100 mL 三口瓶中加入 3SDA (8.6524 g, 0.02 mol) 以及 30.0 g 新蒸馏的 NMP,搅拌 30 min 后得到透明溶液。一次性加入 TCAAH (4.4834 g, 0.02 mol),并用 22.5 g NMP 洗涤,同时调整反应体系固含量为 20% (重量百分比)。搅拌 2 h 后得到无色透明粘稠溶液。氮气保护下继续反应 20 h 得到无色粘稠聚酰胺酸 (PAA) 溶液,补加 NMP 溶剂将反应体系稀释至 15%,快速加压过滤,滤液于干燥环境中静置 30 min 后,真空脱泡。将 PAA 溶液均匀涂布于干净的硅片上(直径 7.62 cm),置于匀胶机上进行涂膜。薄膜的厚度通过控制匀胶速度进行调节。例如,用于 FT-IR 与 UV-Vis 测试的薄膜样品,控制其厚度为 3 ~ 10 μm。而用于热性能与力学性能测试的薄膜,其厚度则控制在 30 ~ 50 μm。将硅片置于干燥箱中,于氮气保护下进行亚胺化。亚胺化程序为 80℃/3 h;120℃/1 h;180℃/1 h;250℃/1 h;300℃/0.5 h。固化完成后自然降温至室温,将硅片置于去离子水中,剥离得到 PI-1 (TCAAH-3SDA) 薄膜。

PI-2 (TCAAH-APTT) 薄膜的制备方法同上。

2 结果与讨论

2.1 PI 合成

PI 合成反应方程式如图 2 所示。TCAAH 分别与两种含硫二胺单体 3SDA 和 APTT 通过两步热亚胺化法制备了两种 PI。如表 1 所示,PI 前体 PAA 溶液的特性粘度分别为 0.74 dL/g (PI-1) 与 0.91 dL/g (PI-2),表明制备的 PAA 具有较高的分子量。将 PAA 溶液于氮气保护下进行亚胺化,得到了柔韧性良好的 PI 薄膜。PI-1 薄膜的颜色较 PI-2 薄膜浅,例如,当厚度小于 10 μm 时,PI-1 薄膜几乎为无色透明,而 PI-2 薄膜为浅棕色。这主要是因为 PI-2 分子结构中存在的噻蒎环对可见光产生吸收的缘故。两种 PI 薄膜的 FT-IR 光谱如图 3 所示,从中可以观察到酰亚胺环羰基位于 1780、1720 cm⁻¹

Table 1 Synthesis and thermal properties of PIs

PI	$[\eta]_{inh}^a$ (dL/g)	T_g (°C) ^b		$T_{5\%}^b$ (°C)	$T_{10\%}^b$ (°C)	R_{w750}^b (%)
		DSC	DMA			
PI-1	0.74	208	223	420	432	37
PI-2	0.91	268	288	433	443	52

^a Measured with PAA at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30 °C ;

^b T_g : glass transition temperature; $T_{5\%}$, $T_{10\%}$: temperatures at 5% and 10% weight loss, respectively; R_{w750} : residual weight ratio at 750 °C in nitrogen

以及 C—N 键位于 1380 cm^{-1} 的特征吸收峰. 同时, 可以观察到硫醚键位于 1180 cm^{-1} 的特征吸收

峰, 表明已制备了预期结构的 PI.

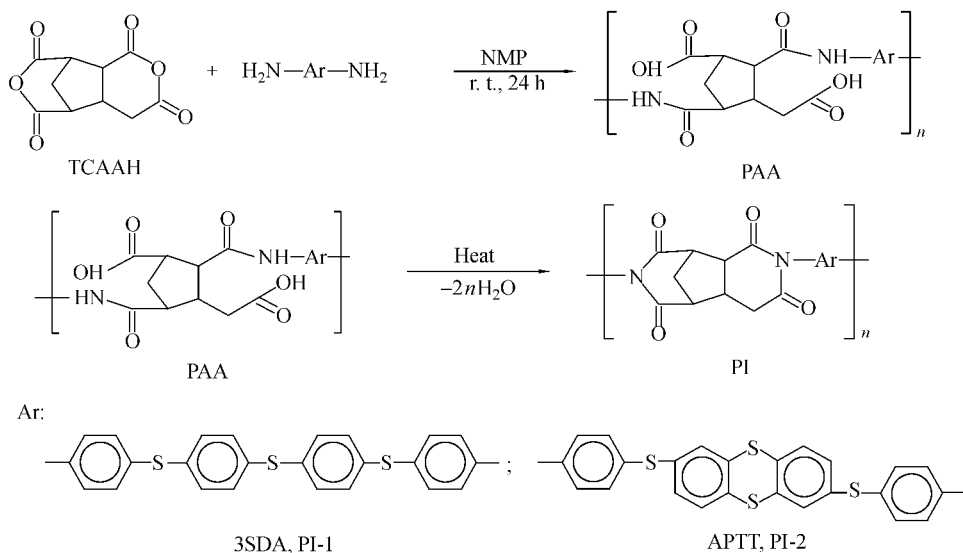


Fig. 2 Synthesis of PIs

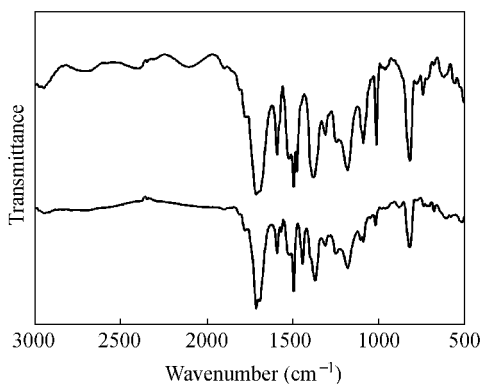


Fig. 3 FT-IR curves of PI films

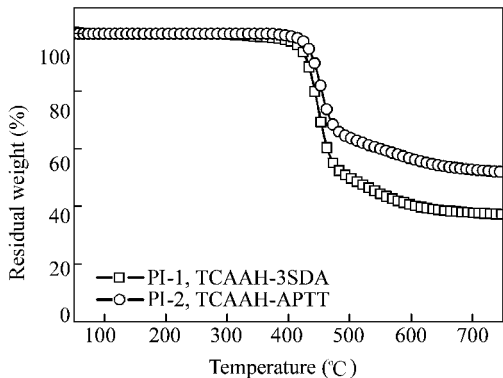


Fig. 4 TGA plots of PIs

2.2 热性能

本研究通过 TGA(图 4)、DSC(图 5)以及 DMA

(图 6)手段研究了 PI 薄膜的耐热稳定性, 热性能数据如表 1 所示. 由图 4 可以看出, PI-1 的 5% 与 10% 失重温度分别为 420°C 与 432°C , 较 PI-2 均低 10°C 左右. PI-1 在 750°C 时的残余重量百分数为 37%, 较 PI-2 低 15%. PI-2 优良的耐热稳定性主要归源于其分子结构中环状噻蒽基团的存在. DSC 测试结果表明, PI-1 薄膜的玻璃化转变温度为 208°C , 较 PI-2 低 60°C . DMA 测试得到了类似的结果. PI-1 分子结构中存在大量柔性硫醚链节, 其高温下易发生运动, 因此 T_g 较 PI-2 低.

PI-1 的 DMA 测试结果如图 6 所示. 从中可以看出, PI 薄膜的存储模量 E' 以及损耗模量 E'' 在 220°C 以前基本保持不变或稍有下降. 随着温度进一步升高, 其模量显著下降, 在 E'' 曲线上出现一个吸收峰, 对应为 PI 的 T_g . PI-1 损耗因子 ($\tan\delta$) 的最大值出现在 242°C 左右. 上述结果表明, 本研究合成的 PI 具有良好的动态机械性能, 这对于微透镜的装配是十分重要的.

2.3 光学性能

研究表明, PI 薄膜的颜色主要取决于二酐单体的化学结构^[12]. TCAAH 是一种全脂环结构二酐单体, 通常用于制作液晶取向膜材料以及无色透明 PI 薄膜^[13]. 本研究中, 厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的 PI 薄膜的 UV-Vis 光谱如图 7 所示, 光学性能数据如表 2 所示. 从中可以看出, 本研究合成的脂环结构 PI 在可见光范围内的透明性远远优于全芳香性 PI

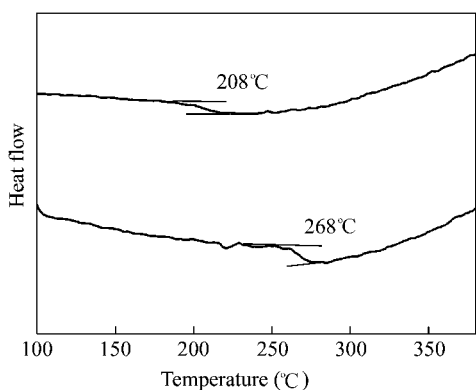


Fig. 5 DSC plots of PIs

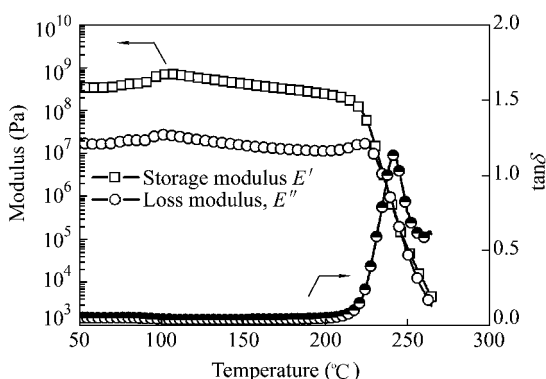


Fig. 6 DMA curves of PI-1

薄膜(如 PI, PMDA-ODA)。两种半脂环 PI 薄膜的紫外截止波长较 PMDA-ODA 薄膜低 60 nm 左右,表明其在更宽的波长范围内具有看好的透明性。两种 PI 薄膜在 400 nm 处的透过率均超过 85%, PI-1 薄膜的透光率高达 96%, 而 PMDA-ODA 薄膜在此波长下是不透明的。这种良好的透光率主要是由于半脂环结构有效抑制了 PI 分子结构中电荷转移络合物的形成,从而减小了对可见光的吸收。

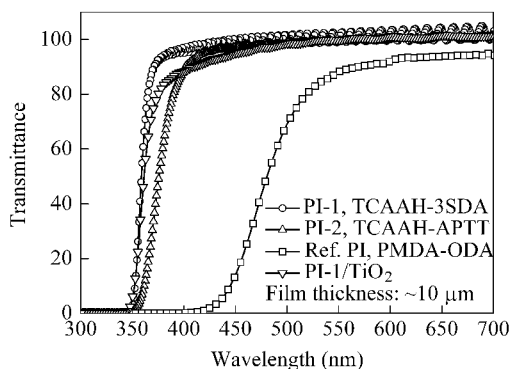
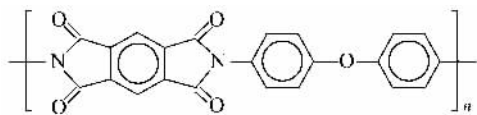


Fig. 7 UV-Vis curves of PI films

均大于面外折光率 n_{TM} , 表明 PI 分子链主要沿着薄膜平面方向取向。PI-1 与 PI-2 的平均折光率 n_{av} 分别为 1.6820 与 1.6983, 均显著高于通常的光学聚合物(聚甲基丙烯酸酯 PMMA 为 1.49; 聚碳酸酯 PC 为 1.58)^[14], 与 Kapton[®] 薄膜的折光率接近 (1.6950)^[6]。但本研究中 PI 薄膜的双折射均小于 0.006, 显著低于 Kapton[®] 薄膜 (0.078)。这种高折光率与低双折射主要是由于 PI 分子结构中存在柔性硫醚链节的缘故。PI-2 分子结构中的硫含量高于 PI-1, 因此其折光率高于 PI-1。由折光率估算的介电常数分别为 3.11 (PI-1) 与 3.17 (PI-2), 略低于全芳香族 PI。本研究合成的 PI 其折光率可以满足 CIS 用外部微透镜(要求 n_{av} 为 1.60 ~ 1.70) 的要求, 但难以满足内部微透镜(要求 n_{av} 为 1.80 ~ 1.90) 制作的要求。因此, 我们初步考察了 PI-1 前体 PAA 溶液与纳米 TiO₂ 的复合工艺, 制备了 PI-1/TiO₂ 纳米复合薄膜。采用高折光率无机纳米粒子与有机聚合物混合是制备高折光率材料的有效手段之一^[15]。由于在提高有机聚合物折光率的同时要尽可能保持其透明性, 因此采用的无机纳米粒子的粒径通常要小于可见光波长的 1/10, 即小于 50 nm。此外, 如何防止纳米粒子在混合过程中的“团聚”问题是制备高折光率、高透明性纳米复合薄膜需要解决的主要问题之一。



为了提高 PI 薄膜的折光率, 同时防止纳米粒子与聚酰胺酸在混合过程中的“团聚”问题, 本文采用了一种粒径为 10 nm 左右, 表面经硅烷改性的 TiO₂ 纳米粒子与 PAA-1 溶液进行混合 (PAA: TiO₂ = 55:45, wt%)。将纳米粒子表面进行改性以提高其与有机基体的相容性是制备有机-无机纳米复合材料的有效手段之一^[16]。研究中发现, 经简单的机械搅拌即可实现 PAA-1 与纳米 TiO₂ 均匀的混合。固化后得到了厚度约为 10 μm 的 PI-1/TiO₂ 纳米复合薄膜。图 7 比较了 PI-1 与 PI-1/TiO₂ 薄膜的 UV-Vis 光谱, 从中可以发现, TiO₂ 纳米粒子的加入未明显降低 PI 薄膜的透明性, 复合薄膜在 400 nm 处的透过率为 88%, 略低于 PI-1 薄膜 (96%)。

由表 2 可以看出, PI 薄膜的面内折光率 n_{TE}

Table 2 Optical properties of PIs

PI	S_C^a (%)	$\lambda_{\text{cutoff}}^b$ (nm)	T_{400}^c (nm)	Refractive indices and birefringence				
				n_{TE}^d	n_{TM}^d	n_{av}^d	Δn^d	ϵ^e
PI-1	15.49	349	96	1.6838	1.6784	1.6820	0.0054	3.11
PI-2	19.70	354	89	1.7002	1.6944	1.6983	0.0058	3.17
PI-1/TiO ₂	—	350	88	—	—	1.7600	—	—
Ref. PI ^f	0	415	0	—	—	1.6950	0.078	—

^a Sulfur content ; ^b Cutoff wavelength ; ^c Transmittance at 400 nm ; ^d see Measurements ; ^e Dielectric constant estimated from n_{av} according to $\epsilon = 1.10n_{\text{av}}^2$;

^f PMDA-ODA with the following structure^[6]

如表 2 所示 ,PI-1/TiO₂ 复合薄膜在 632.8 nm 处的折射率为 1.76 ,而且进一步的研究结果表明 随着 TiO₂ 比例的增加 ,复合薄膜的折射率有

望超过 1.80 ,但如何保持其高透明性是一个富有挑战性的课题 ,相关的研究正在开展中 .

REFERENCES

- 1 Gamal A E ,Eltoukhy H. IEEE Circuit Devices Magazine 2005 5/6 6 ~ 20
- 2 You Zher(尤政) ,Li Tao(李涛) . Opt Technol(光学技术) 2002 28(1) 31 ~ 35
- 3 Suwa M ,Niwa H. J Photopolym Sci Tech 2006 19 275 ~ 276
- 4 Yang Haixia(杨海霞) ,Liu Jingang(刘金刚) ,Li Yanfeng(李彦峰) ,Fan Lir(范琳) ,Yang Shiyong(杨士勇) . Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2006 (3) :489 ~ 495
- 5 Liu Jingang(刘金刚) ,Shang Yuming(尚玉明) ,Fan Lir(范琳) ,Yang Shiyong(杨士勇) . Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2003 (4) 565 ~ 570
- 6 Russel T P ,Gugger H ,Swalen J D. J Polym Sci ,Polym Phys Ed ,1983 21 :1745 ~ 1756
- 7 Tanio N ,Irie M. Jpn J Appl Phys ,1994 33 3942 ~ 3946
- 8 Badarau C ,Wang Z Y. Macromolecules 2004 37 :147 ~ 153
- 9 Liu J G ,Nakamura Y ,Shibasaki Y ,Ando S ,Ueda M. J Polym Sci Part A :Polym Chem 2007 45 5606 ~ 5617
- 10 Liu J G ,Nakamura Y ,Shibasaki Y ,Ando S ,Ueda M. Macromolecules 2007 40 4614 ~ 4620
- 11 Matsumoto T. J Photopolym Sci Tech 2001 14 725 ~ 730
- 12 Ando S ,Matsuura T ,Sasaki S. Polym J ,1997 29 69 ~ 76
- 13 Li Q H ,Horie K ,Yokota R. J Photopolym Sci Tech ,1998 11(2) 237 ~ 244
- 14 Brandrup J ,Immergut E H ,Grulke E A ,Abe A ,Bloch D R. Polymer Handbook 4th edition. New York :John Wiley & Sons ,1999. VI 571 ~ 580
- 15 Althues H ,Henle J ,Kaskel S. Chem Soc Rev 2007 36 :1454 ~ 1465
- 16 Kominami H ,Kohno M ,Matsunaga Y ,Kera Y. J Am Cera Soc 2001 84 :1178 ~ 1180

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SEMI-ALICYCLIC POLYIMIDES WITH HIGH REFRACTIVE INDICES AND HIGH TRANSPARENCY

LIU Jinggang , LI Zhuo , YANG Haixia , YANG Shiyong

(Laboratory of Advanced Polymer Materials , Institute of Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080)

Abstract High refractive index polyimides (PIs) have been widely utilized for the fabrication of microlens for CMOS image sensors (CIS). In the present work , a series of semi-alicyclic PIs were developed from an alicyclic dianhydride , 2 , 3 , 5-tricarboxycyclopentylacetic acid dianhydride (TCAAH) and two sulfur-containing aromatic diamines , 4 , 4'-thiobis [(*p*-phenylenesulfanyl) aniline] (3SDA) and 2 , 7-bis (4-aminophenylenesulfanyl) thianthrene (APTT). As a typical example , PI-1 was prepared according to the procedure described below . 3SDA (8.6524 g , 20 mmol) and freshly-distilled NMP (30.0 g) were added to a 100 mL three-necked round-bottom flask equipped with a high-power electromagnetic stirrer , nitrogen inlet and cold-water bath . A clear diamine solution

formed after stirring for 30 min under a nitrogen flow. Then TCAAH (4.4834 g, 20 mmol) was added immediately, followed by additional NMP (22.5 g) to adjust the solid content of the mixture to be 20 wt%. The mixture was stirred at room temperature for 24 h to afford an almost colorless, highly-viscous solution, which was diluted to 15 wt% by adding additional NMP. The mixture was purified by filtration through a 0.45 μm teflon syringe filter to obtain the poly(amic acid) (PAA) solution (PAA-1). The PAA-1 solution was spin-coated on a silicon wafer or quartz substrate. The thickness was controlled by adjusting the spinning rate. PI-1 film was obtained by thermally curing the PAA solution under nitrogen in an oven at 80°C for 3 h, 120°C for 1 h, 180°C for 1 h, 250°C for 1 h, and 300°C for 0.5 h, then the film was obtained by immersing the substrate in warm water. PI-2 film (TCAAH-APTT) was synthesized with a similar route. The structure of the PI films was confirmed by FT-IR measurements, in which the characteristic absorptions of imide moiety were clearly observed. The thermal properties of the PI films were evaluated by TGA, DSC, and DMA measurements. The results indicated that the PI films exhibited good thermal stability up to 480°C and glass transition temperatures higher than 250°C. The PI films showed good optical transparency in the visible light region (400 ~ 700 nm) with the transmittance higher than 85% at 400 nm. The refractive indices of the PI films were higher than 1.68 at 632.8 nm, and the birefringence values were lower than 0.006. The refractive index of the PI could further be increased by mixing with silica-modified titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles. For example, PI-1/ TiO_2 nanocomposite film was successfully prepared by the mixing of PAA-1 and TiO_2 with the ratio of PAA-1: TiO_2 = 55:45 (wt%). The nanocomposite film showed transmittance of 88% at 400 nm, slightly lower than that of PI-1 (96%). The film had refractive index of 1.76 at 632.8 nm. The preliminary results indicated that the refractive index of the nanocomposite film increased with increasing the TiO_2 content. However, how to maintain the high optical transparency of the films is a challenging topic.

Keywords CMOS image sensor, Sulfur-containing polyimides, High refractive index, High transparency