

八苯基笼型倍半硅氧烷/聚酰亚胺低介电材料的制备和性能研究

贺国文, 杨泛明, 马德崇, 吴丹, 张劲

湖南城市学院, 材料与化学工程学院, 全固态储能材料与器件湖南省重点实验室, 湖南 益阳
Email: zhongyihgw@163.com

收稿日期: 2020年8月27日; 录用日期: 2020年9月11日; 发布日期: 2020年9月18日

摘要

本论文以4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和3,3',4,4'-二甲酮四羧酸二酐(BTDA)为原料,成功制备了一系列不同八苯基笼型倍半硅氧烷(OPPOSS)含量的聚酰亚胺(PI)复合薄膜。对材料的形貌、性能进行了较为系统的研究,结果表明,OPPOSS在PI基体中得到了很好的分散,随着OPPOSS含量的增加,材料的吸水率略有增加,但仍能满足其在微电子行业中的应用。材料的介电常数随着OPPOSS含量的增加而得到有效降低。OPPOSS含量分别为1%和10%的PI介电常数为3.12和1.94,相比纯PI的介电常数(3.56)分别下降了12.4%和45.5%。当OPPOSS含量较高时,材料具有超低介电常数,可望在纳电子器件中得到应用。

关键词

聚酰亚胺, 介电常数, 八苯基倍半硅氧烷, 吸水性

Preparation and Properties of OPPOSS/Polyimide Materials with Low Dielectric Constants

Guowen He, Fanming Yang, Dechong Ma, Dan Wu, Jin Zhang

All-Solid-State Energy Storage Materials and Devices Key Laboratory of Hunan Province, School of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang Hunan
Email: zhongyihgw@163.com

Received: Aug. 27th, 2020; accepted: Sep. 11th, 2020; published: Sep. 18th, 2020

文章引用: 贺国文, 杨泛明, 马德崇, 吴丹, 张劲. 八苯基笼型倍半硅氧烷/聚酰亚胺低介电材料的制备和性能研究[J]. 材料科学, 2020, 10(9): 737-743. DOI: 10.12677/ms.2020.109088

Abstract

In this thesis, a series of polyimide (PI) composite films with different octaphenylcagesilsesquioxane (OPPOSS) contents were successfully prepared, in which 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) and 3,3',4,4'-dimethylketonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) were used as raw materials. The morphology and properties of the materials were systematically studied. The results show that OPPOSS is well dispersed in PI matrix, and the water absorption of the material increases slightly with the increase of OPPOSS content, but it can be used in microelectronics industry. However, the dielectric constant (ϵ) of the composites decreases greatly with the increase of OPPOSS content. The ϵ of composites with 1% and 10% OPPOSS was 3.12 and 1.94, which was 12.4% and 45.5% lower than that of pure PI (3.56). When the content of OPPOSS is high, the material has ultra-low dielectric constant, which is expected to be used in nano electronic devices.

Keywords

Polyimide, Dielectric Constants, OPPOSS, Water Absorption

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

当前信息领域和微电子领域在向多功能、高性能和轻薄化方向发展,这推动了超高密度及超大规模的集成电路的关键材料和技术的发展。新一代的超低介电的聚酰亚胺材料的研究为该领域所面临的信号延迟/功率损耗等问题带来了解决方案。聚酰亚胺(polyimide, PI)具有优良的热学、力学和介电等性能[1],在微电子器件中当作层间介质基材,在电池中可作为优良的电极基体材料,但纯的PI材料已不能满足现代微电子器件对低介电材料的要求。设计制备低介电的聚酰亚胺复合材料是当前研究的热点[2][3]。笼形倍半硅氧烷(POSS)是一种有机/无机杂化结构的笼形分子[4],同大多数的高分子材料有良好的相容性[5][6],能够以简单的方式来制备含POSS聚合物复合材料[7]。POSS引入聚合物中可以显著改良聚合物基体的介电、热学、力学等性能[8][9][10][11]。八苯基-POSS(OPPOSS)是其笼形结构的端角上的八个有机基团为苯基,有利于其与聚合物基体的相容性[12]。引入POSS能够向聚合物中引入纳米孔[13],可明显降低材料的介电常数并提升其热学性能。本论文使用OPPOSS作为增强相、采用原位法制备PI纳米复合薄膜,考察增强相含量对材料化学结构、微观形貌和性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验原料和仪器设备

4,4'-二氨基二苯醚(ODA, 纯度 $\geq 98\%$), 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA, 纯度 $\geq 98.5\%$), 均购自 Macklin 公司, 结构见图 1; N,N-二甲基乙酰胺(DMAc), AR, 国药集团化学试剂; 间苯二胺, 纯度 99%, 上海弘顺生物科技; 八苯基-POSS(OPPOSS, 纯度 98.5%), 郑州阿尔法化工, 结构见图 2; 无水乙醇, AR, 天津恒兴化学试剂。

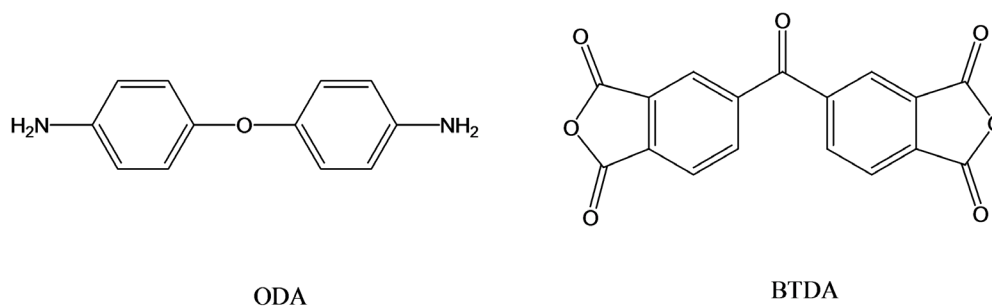


Figure 1. Chemical structures of diamine (ODA) and dianhydride (BTDA)
图 1. 二胺(ODA)和二酐(BTDA)的化学结构式

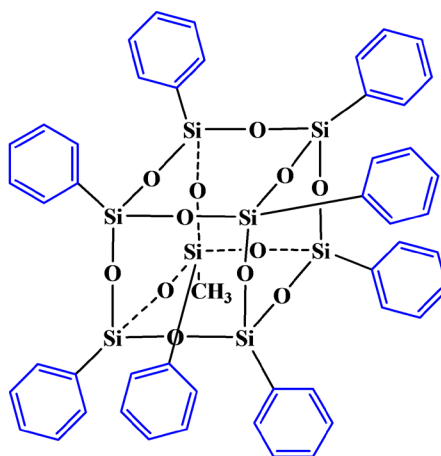


Figure 2. Structure of octaphenylcagesesquioxane (OPPOSS)
图 2. 八苯基笼型倍半硅氧烷(OPPOSS)结构图

超声波清洗机, BL6-180F, 上海比朗仪器; 真空干燥箱, DZF, 北京科伟永兴仪器; 集热式恒温磁力搅拌浴, ZNCL-GS, 巩义市予华仪器; 发射场扫描电镜, FEI Sirion 200, 美国 FEI 公司; 阻抗仪, WAYNE KERR 6500B, 英国 WayneKerr 公司。

2.2. 原料预处理

2.2.1. 二酐和二胺的预处理

在合成 PAA 溶液之前, 应去除单体原料中所含的微量水, 以免损害合成膜的性能。将二胺 BTDA 和二酐 ODA 置于两个干净的烧杯中, 并在 60℃ 的真空干燥炉中放置 5 h。真空干燥箱冷却后, 将其取出并用保鲜膜密封, 放置好杯子并将其放入干燥器中备用。

2.2.2. DMAc 的无水化处理

聚酰亚胺制备过程中忌水, 要求反应溶剂进行无水化处理[2]。瓶装 DMAc 中含有微量水分, 必须对其进行去水处理, 方法为: 在装有 DMAc 的磨口大瓶中加入适量 CaH₂, 静置 24 h 后无明显气泡冒出, 再降压蒸馏, 在收集的馏分中加入一定量的 4 Å 分子筛, 密封保存备用。

2.3. OPPOSS/PI 低介电复合薄膜的制备

本研究中以 BTDA 和 ODA 为单体, OPPOSS 为增强相, 将原位法和两步法相结合制备 OPPOSS/PI

低介电复合材料，其制备流程见图3。具体步骤为：

1) 称取一定量的 ODA 于洁净的带磁力搅拌子的三颈瓶中并加入适量的 DMAc，超声使其充分溶解后加入定量的 OPPOSS，进一步超声溶解。

2) 在 Ar 保护下，称取适量的 BTDA 并在 15 min 内分批次加入到三颈瓶中，让 ODA 与 BTDA 的物质的量之比为 1:1.03。

3) 在室温和 Ar 保护下，搅拌反应 12 h 得到 OPPOSS/PAA/DMAc 粘稠体。

4) OPPOSS/PAA/DMAc 粘稠体在洁净玻璃基片上流延成膜，将其放入真空干燥箱中，先抽真空然后进行程序升温热亚胺化，程序升温的温度和保留时间为 40℃~2 h、80℃~2 h、120℃~1 h、150℃~1 h、200℃~2 h，自然冷却后得 PI 复合薄膜。

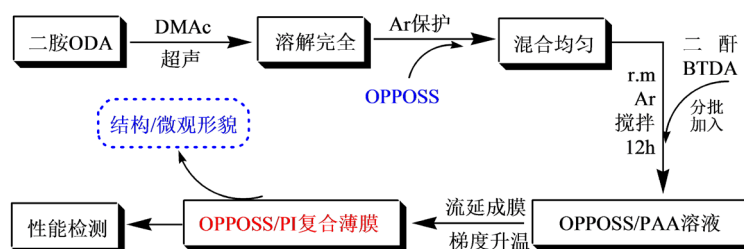


Figure 3. Preparation process of OPPOSS/PI films
图3. OPPOSS/PI 复合薄膜制备过程图

2.4. 含 POSS 结构的聚酰亚胺薄膜的吸水性测定

将需测试薄膜放入烘箱中在 100℃ 左右干燥 16 h，然后迅速拿出放在电子天平上称重，记录其质量。之后把薄膜置于加有水的烧杯中静置 16 h，把取出的薄膜用纸巾擦干放在电子天平上称重，记录其质量。按公式(1)进行计算出薄膜的吸水率 ω ：

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中 m_1 和 m_2 分别为薄膜吸水前和吸水后的质量。

2.5. OPPOSS/PI 薄膜的介电常数测定

取上面所制备的聚酰亚胺薄膜，贴好导电胶，贴导电胶时注意尽量别贴歪，最好完整的对齐。贴好导电胶后进行薄膜的电容测试，记录数据。然后按公式(2)对薄膜的介电常数进行计算。

$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S} \quad (2)$$

公式中， ε 为介电常数； C 为所测得的电容； d 为膜的厚度； ε_0 为真空电容率，其值为 8.85×10^{-12} ； S 为测定时的电极面积(薄膜两面正对的导电胶的面积)。

分别计算出纯 PI 膜和不同 OPPOSS 含量的 PI 膜的介电常数，考察 OPPOSS 含量对材料介电常数的影响。

3. 结果与讨论

3.1. PI 和 OPPOSS/PI 的微观形貌分析

图4为 OPPOSS (a)、纯 PI (b)、含 0.1% OPPOSS 的 PI (c)和含 5% OPPOSS 的 PI (d)薄膜脆断面扫描

电镜图,由图 4(a)可以看出 OPPOSS 的近似微小块状的团聚,图 4(b)容易看出纯 PI 的断面比较规整,这是由于纯 PI 结构中分子链排列比较规整。相比,图 4(c)和图 4(d)中含 OPPOSS 的 PI 的断面出现很多分布均匀的“凸起”,说明 OPPOSS 在 PI 中的分散是比较均匀的,而这些“凸起”源于 OPPOSS 结构本身的空间结构比较大,当其结合到纯 PI 的分子链中的时候会撑大链的空间结构。同时也说明,OPPOSS 在 PI 基体中在较大的含量下也能得到良好的分散。

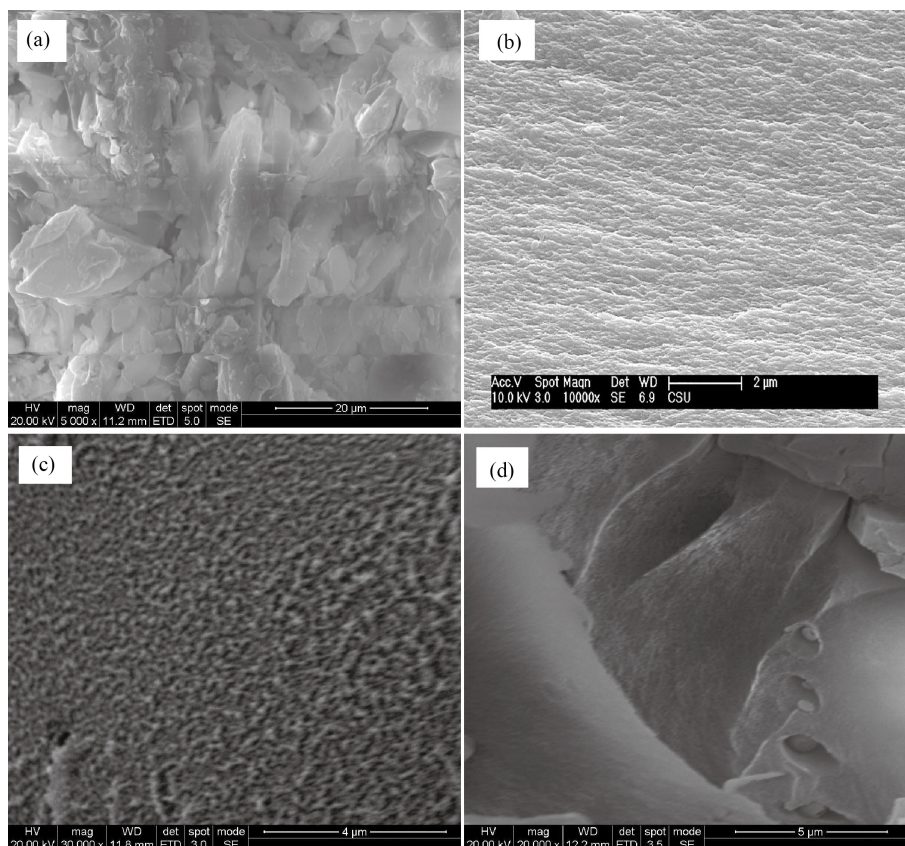


Figure 4. SEM images of brittle section of OPPOSS (a), pure PI (b), PI film containing 0.1% (c) and 5% (d) OPPOSS

图 4. OPPOSS (a), 纯 PI (b), 含 0.1% OPPOSS 的 PI (c)和含 5% OPPOSS 的 PI (d)薄膜脆断面 SEM 图

3.2. 八苯基-POSS/聚酰亚胺吸水率的分析

能够使用在微电子的介质材料其有个很大的要求是吸水率不能高,本研究依据《塑料吸水性国家标准》(GB/T 1034-2008)对制备的复合薄膜的吸水性进行了检测和分析。图 5 为 OPPOSS 含量对材料吸水性的影响图。

由图易见随着 OPPOSS 含量的增大,材料的吸水性逐渐增加,当 OPPOSS 含量超过 2%时,材料的吸水率变化不大。这是由于随着 OPPOSS 结构的加入,使得 PI 原本排列紧密的分子链被撑开了,导致链与链的间隔变大,以至于空气和水介质就更容易进入。因此随着 OPPOSS 含量的增加,材料的吸水率逐渐升高。但是 OPPOSS 含量超过 2%时吸水性的增加幅度慢慢变小,这是由于分子链的扩展已经达到了限度。当材料中 OPPOSS 高含量时,材料仍然具有低吸水性,还可满足作为微电子器件中层间介质材料的要求。

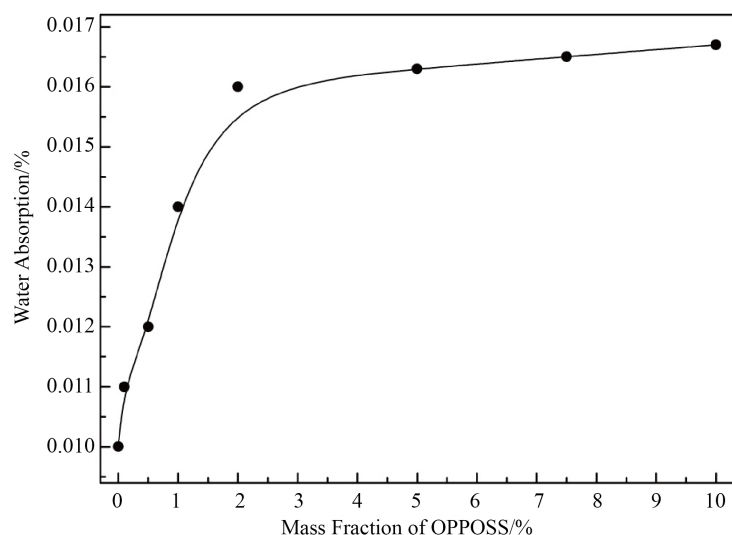


Figure 5. Effect of different OPPOSS content on water absorption of PI films
图 5. 不同 OPPOSS 含量对聚酰亚胺吸水率的影响图

3.3. OPPOSS/PI 的介电性能

介电常数是表征物质对电能储存多少的物理量，是物质本身属性。OPPOSS/PI 是一种有机/无机复合材料，在集成电路板上可用作介电材料。图 6 为不同 OPPOSS 含量的 PI 复合薄膜介电常数图，由图可知随着 OPPOSS 含量的升高，材料介电常数逐渐下降。

OPPOSS 含量的增加使 PI 介电常数减小主要有两个方面的原因。其一是 OPPOSS 是带了八个苯环侧基的笼形结构，把 PI 的链结构撑开了，增大了分子链之间的距离。其二是 OPPOSS 本身的内部中空结构使得材料的介电常数减小。相比纯 PI 的介电常数(3.56)，OPPOSS 含量分别为 1%和 10%的 PI 介电常数为 3.12 和 1.94，分别下降了 12.4%和 45.5%，含量较高时，材料具有超低介电常数，可望在纳电子器件中得到应用。

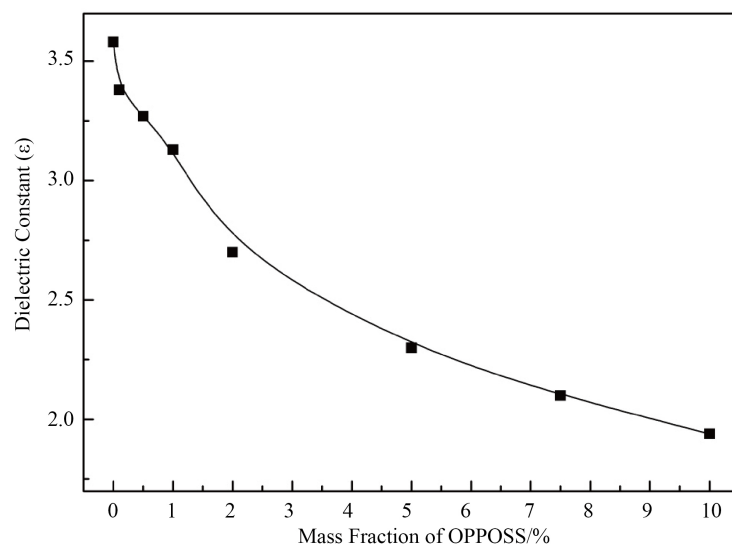


Figure 6. Effect of different OPPOSS content on dielectric constants of PI films
图 6. OPPOSS 含量对 PI 的介电常数影响

4. 结论

本研究采用两步法和原位法相结合的办法成功制备了一系列不同 OPPOSS 含量的 PI 薄膜。OPPOSS 在基体中得到了均匀的分散, 随着其含量的增大, 复合材料的吸水率虽有增大, 但在高含量下仍然具有低吸水性, 可满足微电子行业中的应用。随着 OPPOSS 含量增大, 复合薄膜介电常数得到有效降低, 含量达到 10% 时, 材料具有超低介电常数, 可望在纳电子器件中得到应用。

基金项目

全固态储能材料与器件湖南省重点实验室开放项目(2017TP1024)、湖南省自然科学基金(2017JJ2018)。

参考文献

- [1] 魏文康, 虞鑫海, 李智杰, 等. 聚酰亚胺材料在电子电器领域的应用[J]. 合成技术及应用, 2020, 35(1): 33-36.
- [2] 李磊, 袁舜齐, 何志斌. 低介电聚酰亚胺/分子筛复合薄膜的制备及性能研究[J]. 绝缘材料, 2019, 52(5): 35-39.
- [3] 杨才冉, 董杰, 赵昕, 等. 低介电聚酰亚胺的结构设计及其高强纤维的制备[C]//中国化学会 2017 全国高分子学术论报告摘要集—主题 K: 高性能高分子. 中国化学会高分子学科委员会: 中国化学会, 2017: 34.
- [4] 赵春宝. 含多面体低聚倍半硅氧烷聚合物基复合材料的制备、结构与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [5] 王占彬, 冷世伟, 范金娟, 等. 八苯基笼型倍半硅氧烷的官能化及其在高性能纳米复合材料中的应用[J]. 高分子通报, 2011(9): 63-70.
- [6] Deng, N.P., Wang, L., Liu, Y., *et al.* (2020) Functionalized Polar Octa(γ -Chloropropyl) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Assisted Polyimide Nanofiber Composite Membrane with Excellent Ionic Conductivity and Wetting Mechanical Strength towards Enhanced Lithium-Ion Battery. *Composites Science and Technology*, **192**, Article ID: 108080. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108080>
- [7] Li, X.T., Zhang, P.Y., Dong, J., *et al.* (2019) Preparation of Low- κ Polyimide Resin with Outstanding Stability of Dielectric Properties versus Temperature by Adding a Reactive Cardo-Containing Diluent. *Composites Part B*, **177**, 85-87. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107401>
- [8] Li, X.S., Hao, J.M., Jiang, Q.Y., *et al.* (2015) Phosphorus-Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Polyimides Hybrid Materials with Low Dielectric Constant and Low Coefficients of Thermal Expansion. *Journal of Applied Polymer Science*, **132**, 55-58. <https://doi.org/10.1002/app.42611>
- [9] 李子寓, 寇开昌, 陈虹, 等. 低介电常数聚酰亚胺材料制备方法研究进展[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(5): 141-144.
- [10] 范振国, 陈文欣, 魏世洋, 等. 聚酰亚胺介电常数的定量构效关系研究及其低介电薄膜的分子结构设计[J]. 高分子学报, 2019, 50(2): 179-188.
- [11] Liu, L.C., Zhang, W.C. and Yang, R.J. (2020) Flame Retardant Epoxy Composites with Epoxy-Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Polymers for Advanced Technologies*, **31**, 2058-2074. <https://doi.org/10.1002/pat.4929>
- [12] 李雪嵩. POSS 聚酰亚胺共聚物/八苯基 POSS 复合材料的结构与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [13] 汪修权. 低介电常数 POSS/GO/聚酰亚胺复合薄膜性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2018.