

中空玻璃微球/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能研究

马馨雨¹ 刘立柱^{1,2*} 翁凌^{1,2} 董馨茜¹

(1.哈尔滨理工大学材料学院,哈尔滨 150040;

2.电介质工程国家重点实验室,哈尔滨理工大学,哈尔滨 150080)

摘要 采用硅烷偶联剂 KH550 和 KH560 对中空玻璃微球进行改性,以均苯四甲酸二酐和 4,4'-二氨基二苯醚为原材料,N,N-二甲基乙酰胺为溶剂,采用原位聚合法制得中空玻璃微球/聚酰亚胺复合薄膜。通过红外光谱和扫描电子显微镜对中空玻璃微球的改性情况进行表征。结果表明:硅烷偶联剂成功接枝到了玻璃微球表面。随着玻璃微球质量分数的提高,复合薄膜的力学性能在一定程度上有所下降,但介电常数却有明显的降低。填充未改性空心中空玻璃微球的复合薄膜,其介电常数从 3.5 降至 2.4,KH550 改性后的复合薄膜的介电常数最低可以达到 2.0 左右。

关键词 中空玻璃微球,硅烷偶联剂,聚酰亚胺,复合薄膜,介电常数

Preparation and performance of HGM-polyimide composite film

Ma Xinyu¹ Liu Lizhu^{1,2} Weng Ling^{1,2} Dong Xinqian¹

(1.School of Materials Science and Engineering,Harbin University of Science and Technology,

Harbin 150040;2.Key Laboratory of Engineering Dielectric and Its Application,

Ministry of Education,Harbin University of Science and Technology,Harbin 150080)

Abstract The surface of hollow glass microspheres(HGM) was modified with different silane coupling agents KH550 and KH560.The hollow glass microspheres/polyimide composite films were prepared by in-situ polymerization using pyromellitic dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ether as raw materials and N,N-dimethylacetamide as solvent.The modification of microspheres was characterized by FT-IR and scanning electron microscope(SEM).The results showed that silane coupling agents are successfully grafted onto microsphere surface.With the doping content of microspheres increased,the mechanical properties decreased to a certain extent.However,the dielectric properties of composite films were reduced obviously.The dielectric constant of film filled with unmodified hollow glass microspheres decreased from 3.5 to 2.4.The minimum dielectric constant of film modified by KH550 could reach about 2.

Key words hollow glass microsphere (HGM), silane coupling agent, polyimide, composite film, dielectric constant

随着科学技术研究的不断深入,集成电路在微电子领域得到了快速发展,电路中元器件的数目急剧增加,说明我国的集成电路行业向着大规模的方向稳步前进,但同时这也带来了一定的弊端。由于芯片尺寸的减小,元器件数目的增多,互连线的密度势必增加,最终增大了电容,干扰了电流信号在导线内的传输。因此电阻-电容的延迟效应在一定程度上成为了芯片性能提高的最大阻碍,因此寻找低介

电常数的层间材料成为解决这一问题的有效途径。

聚酰亚胺具有良好的电气绝缘性能、热力学稳定性和化学稳定性等优点,因此成为代替传统绝缘层最有潜力的材料之一^[1]。但是传统聚酰亚胺材料的介电常数在 3.5 左右,无法使电路朝着大规模、高集成化的方向发展。因此寻找低介电常数的聚酰亚胺薄膜成为科研人员的研究热点^[2]。刘金刚等^[3]研究发现材料的介电常数会随着含氟取代结构的增大

作者简介:马馨雨(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为高分子材料的制备及改性。

联系人:刘立柱,教授。

而降低。王铎等^[4]制备的碳化硅/聚酰亚胺复合材料的介电常数可低至 2.0,适用于电子封装。研究人员还通过将笼型倍半硅氧烷(POSS)引入到聚酰亚胺中的方法,增大自由体积,降低材料的介电常数^[5-7]。除了将氟原子和硅氧烷引入到大分子链中降低极化率和自由体积外,在薄膜中引入孔洞也是降低介电常数的有效方法之一^[8-11]。

空气的介电常数最低,现已有将空气分散在聚酰亚胺中以获得较低介电常数材料的报道,为保证空气气泡稳定存在于薄膜中,必须降低薄膜厚度,同时气泡还必须闭孔,这样才能获得最低的介电常数^[12]。本研究以中空玻璃微球为填充相,采用原位聚合法制备多孔聚酰亚胺复合薄膜。由于其具有良好的热稳定性、绝缘性和低介电常数,为制备低介电聚酰亚胺薄膜提供了基础,同时通过调节填充相含量以及对玻璃微球的改性方法,探究降低聚酰亚胺复合薄膜介电常数的最好方法及最适填充量,并分析填充量对薄膜热稳定性和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

4,4'-二氨基二苯醚(ODA,分析纯,使用前 110℃ 下干燥 3h)、均苯四甲酸二酐(PMDA,分析纯,使用前 120℃ 烘箱中烘 5h 以上,进行干燥处理),国药集团化学试剂有限公司;*N,N'*-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯),天津巴斯夫试剂有限公司;中空玻璃微球(im16K,粒径 12~30μm,颜色纯白),上海向岚化工有限公司;γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550,分析纯),上海一研生物科技有限公司;γ-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH560,分析纯),武汉楚江浩宇化工科技发展有限公司;氢氧化钾(KOH,分析纯),天津市光复科技发展有限公司。

扫描电子显微镜(SEM,FEI Sirion 200 型),荷兰菲利普公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,EQUINOX 55 型,KBr 压片,测试范围为 4000~400cm⁻¹),德国 Bruker 公司;宽频介电谱仪(Alpha-a 型,试样需镀直径为 25mm 的圆形铝膜电极),德国 Novovontrol 公司;电子万能材料试验机(AGS-J 型,试样标准为 100mm×15mm,夹距为 100mm),日本岛津公司。

1.2 中空玻璃微球/聚酰亚胺复合薄膜的制备

1.2.1 硅烷偶联剂对中空玻璃微球的改性

为了增强硅烷偶联剂与中空玻璃微球的结合能力,本实验采用 KOH 溶液对玻璃微球表面进行预处理增加微球表面羟基的数量^[13]。将一定量经表面预处理的微球干燥后置于三口瓶中,向其中倒入特定比例的水和乙醇混合溶液,并加入 1%(wt,质量分数,下同)的硅烷偶联剂(KH550 或 KH560),在 80℃ 水浴条件下搅拌 1h。待反应结束后,采用边清洗边抽滤的方式除去中空玻璃微球表面残留的 KH550 或 KH560。最后将其放入烘箱,60℃ 下干燥 6h,装袋待用。

1.2.2 聚酰胺酸(PAA)胶液的制备

称取不同质量分数的中空玻璃微球,将其置于三口瓶中,并向三口瓶中加入溶剂 DMAc,进行搅拌,然后将三口瓶放入超声清洗器中,超声 30min,防止团聚。待超声结束后,将 ODA 加入三口瓶中,继续搅拌直到其全部溶解,其后分批加入与 ODA 等摩尔量的 PMDA,直到出现爬杆现象,即得 PAA 胶液。

1.2.3 热亚胺化

玻璃板清洗干净后,将静置好的胶液倒到玻璃板上,用调好厚度的刮刀进行铺膜。将铺好的膜放入烘箱中,采用梯度升温的方法进行热亚胺化,分别是在 80℃ 下停留 1h,120℃、160℃、200℃、250℃、300℃ 和 350℃ 条件下停留 0.5h,亚胺化结束后,待烘箱内的温度自然冷却至室温时取出薄膜,便得到了聚酰亚胺复合薄膜。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

中空玻璃微球改性前后的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,经过硅烷偶联剂改性后,中空玻璃微球的吸收峰型有了明显改变。经 KH550 和 KH560 改性后在 3440、2921、2851 和 1650cm⁻¹ 附近出现明显的吸收峰。其中 3440 和 1650cm⁻¹ 附近分别为 O—H 键的伸缩振动峰和弯曲振动峰,由于本实验对中空玻璃微球进行了 KOH 溶液预处理,微球表面必然存在大量羟基,所以在 3440cm⁻¹ 附近有明显的羟基吸收峰,而改性前中空玻璃微球在 3440cm⁻¹ 附近无明显吸收峰,可能是因为羟基含量过少。而 2921 和 2851cm⁻¹ 附近出现的新峰是由于接枝到中空玻璃微球表面的偶联剂中甲基和亚甲基的反对称伸缩

振动峰相叠加的结果^[14]。这 4 种新的吸收峰可以证明硅烷偶联剂 KH550 和 KH560 已成功接枝到中空玻璃微球表面。

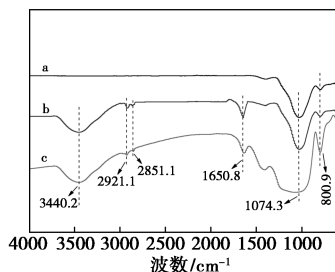


图 1 中空玻璃微球改性前后的 FT-IR 谱图
(a: 未改性; b: KH550 改性; c: KH560 改性)

2.2 SEM 分析

图 2 为中空玻璃微球改性前后的 SEM 图。由图可知,改性前中空玻璃微球表面相对光滑平整,而 KOH 预处理后其表面出现了凹凸不平的现象。这是由于中空玻璃微球的主要成分为 SiO_2 , 碱液与 SiO_2 发生了化学反应,所以中空玻璃微球表面变得粗糙。KH550 和 KH560 改性后,可以看到硅烷偶联剂成功接枝到了中空玻璃微球的外表面。

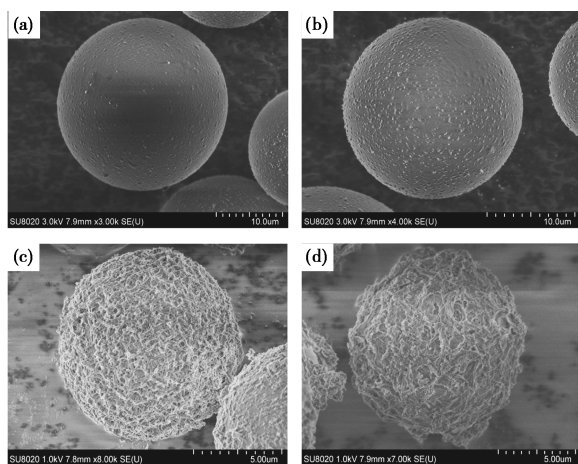


图 2 中空玻璃微球改性前后的 SEM 图

[(a) 改性前; (b) KOH 预处理; (c) KH550 改性; (d) KH560 改性]

2.3 介电性能分析

中空玻璃微球含量对聚酰亚胺复合薄膜介电常数的影响见图 3。由图可知,在频率为 1MHz 的条件下,聚酰亚胺复合薄膜的介电常数随中空玻璃微球含量的增加呈现下降趋势。这是因为聚酰亚胺复合薄膜中掺杂了空心玻璃微球,相当于在其中引入了介电常数为 1 的空气,采用了类似于在薄膜中引入孔洞的方法,降低了材料的密度,从而降低了中空玻璃微球/聚酰亚胺复合薄膜的介电常数。通过将

体积较大的基团引入聚合物中,改变体系的自由体积同样是降低介电常数的好方法,硅烷偶联剂 KH550、KH560 中的乙基和甲基分别与中空玻璃微球表面的羟基结合,增大了自由体积,因此在中空玻璃微球含量相同时,硅烷偶联剂改性后聚酰亚胺复合薄膜的介电常数更低,在其含量为 1.5% 时,改性后的聚酰亚胺复合薄膜的介电常数分别为 2.03 和 2.223,与未改性聚酰亚胺薄膜的介电常数 2.4 相比,分别降低了 42% 和 36.5%,乙基的引入比甲基带来了更大的自由体积,所以 KH550 改性后,聚酰亚胺复合薄膜的介电性能要优于 KH560 改性后。

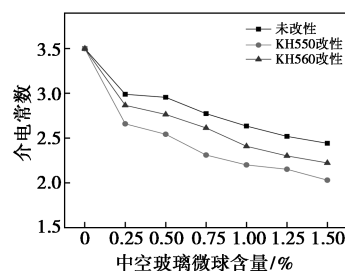


图 3 中空玻璃微球含量对聚酰亚胺复合薄膜介电常数的影响

由于中空玻璃微球的特殊结构,聚酰亚胺复合薄膜不仅介电常数有明显的降低,介电损耗同样呈现与介电常数相同的趋势,结果见图 4。由图可知,随着中空玻璃微球含量的增加,聚酰亚胺复合薄膜的介电损耗降低,当其含量大于 1% 时,聚酰亚胺复合薄膜介电损耗的大小几乎不发生变化, KH550 改性后其介电损耗为 1.3×10^{-3} 。

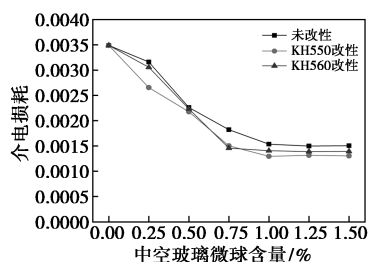


图 4 中空玻璃微球含量对聚酰亚胺复合薄膜介电损耗的影响

综上,对聚酰亚胺复合薄膜介电性能影响大小的顺序为 KH550 改性 > KH560 改性 > 未改性。

2.4 力学性能分析

中空玻璃微球对聚酰亚胺复合薄膜力学性能的影响见图 5。由图可知,随着中空玻璃微球含量增加,聚酰亚胺复合薄膜的拉伸强度呈现下降的趋势。中空玻璃微球含量为 0.5% 时,聚酰亚胺复合薄

膜的拉伸强度比其含量为 0.25% 时降低了 2.2MPa,说明中空玻璃微球的引入,使得聚酰亚胺复合薄膜中孔洞所占比例增多,从而使聚酰亚胺复合薄膜的拉伸强度降低。当其含量为 0.25% 时, KH550 和 KH560 改性后的拉伸强度分别为 119.5 和 124.06MPa,而未改性时只有 115.7MPa,说明两种偶联剂均能有效改善中空玻璃微球与聚酰亚胺基体树脂之间的结合能力, KH550 和 KH560 中的一 NH_2 和 —CH—CH_2 均可参与聚酰亚胺的固化反应,使得硅烷偶联剂与基体以化学键的方式进行结合^[15]。因此通过硅烷偶联剂的偶联作用,使得中空玻璃微球与基体树脂以化学键的形式形成界面层,紧密结合在一起,从而有效提高了复合材料的力学性能。对聚酰亚胺复合薄膜力学性能的影响大小顺序为: KH560 改性 > KH550 改性 > 未改性。

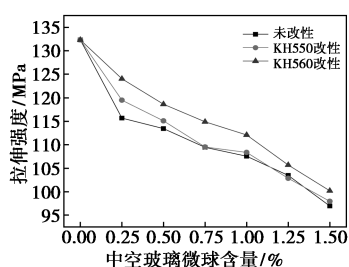


图 5 中空玻璃微球含量对聚酰亚胺复合薄膜对力学性能的影响

3 结论

(1)随着中空玻璃微球含量的提高,聚酰亚胺复合薄膜中孔洞所占的比例增多,从而使其拉伸强度降低。KH550 和 KH560 均能改善中空玻璃微球与聚酰亚胺基体树脂之间的结合,与未改性的空心玻璃微球/聚酰亚胺相比,提高了复合体系的拉伸强度。对聚酰亚胺复合薄膜力学性能的影响大小顺序为: KH560 改性 > KH550 改性 > 未改性。

(2)在频率为 1MHz 的条件下,聚酰亚胺复合薄膜的介电常数随中空玻璃微球含量的增加而呈现下降趋势。KH550 和 KH560 改性后,聚酰亚胺复合薄膜的介电常数更低,在空心玻璃微球含量为 1.5% 时,改性后聚酰亚胺复合薄膜的介电常数分别为 2.03 和 2.223,与改性前相比,分别降低了 42% 和 36.5%。对聚酰亚胺复合薄膜介电性能的影响大小顺序为: KH550 改性 > KH560 改性 > 未改性。

参考文献

- [1] 赵春宝,金鸿,陈森,等.低介电常数聚酰亚胺材料制备的研究进展[J].绝缘材料,2010,43(2):33-37.
- [2] 刘金刚,杨海霞,王丽芳,等.含氟芳杂环高分子及其在微电子工业中的研究进展[J].高分子通报,2003(5):17-27.
- [3] 刘金刚,尚玉明,范琳,等.高耐热、低介电常数含氟聚酰亚胺材料的合成与性能研究[J].高分子学报,2003(4):565-569.
- [4] 王铎,翟宝清.聚酰亚胺 PI/SiC 复合薄膜材料的制备及特性[J].铸造技术,2007,28(5):698-700.
- [5] Leu C M, Yaote Chang A, Wei K H. Polyimide-side-chain tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low-dielectric film applications[J].Chemistry of Materials,2003,15(19):3721-3727.
- [6] Lee Y J, Huang J M, Kuo S W, et al. Polyimide and polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low-dielectric applications[J].Polymer,2005,46(1):173-181.
- [7] Devaraju S, Vengatesan M R, Selvi M, et al. Synthesis and characterization of bisphenol-A ether diamine-based polyimide POSS nanocomposites for low K dielectric and flame-retardant applications[J].High Perform Polym,2012,24(2):85-96.
- [8] Huang S H, Don T M, Lai W C, et al. Porous structure and thermal stability of photosensitive silica/polyimide composites prepared by sol-gel process[J].J Appl Polym Sci,2009,114(4):2019-2029.
- [9] Zhang Y H, Yu L, Zhao L H, et al. Dielectric and thermal properties of polyimide-poly(ethylene oxide) nanofoamed films[J].J Electron Mater,2012,41(8):2281-2285.
- [10] 谭麟,赵建青,曾钊,等.低介电常数聚酰亚胺/多金属氧酸盐复合薄膜的制备及其性能[J].高校化学工程学报,2012,24(2):263-267.
- [11] 贾红娟,尹训茜,查俊伟,等.低介电常数聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[J].功能材料,2011,42(9):1646-1652.
- [12] 丁孟贤.聚酰亚胺[M].北京:科学出版社,2012,232-233.
- [13] 龙宇飞,王鹏,李瑞,等.硅烷偶联剂改性空心玻璃微珠/环氧树脂固体浮力材料的制备及性能研究[J].全面腐蚀控制,2016,30(10):17-22.
- [14] Michelle Marrone, Tania Montanari, Guido Busca, et al. A fourier transform infrared (FT-IR) study of the reaction of triethoxysilane (TES) and bis[3-triethoxysilylpropyl]-tetrasulfane (TESPT) with the surface of amorphous silica[J].J Phys Chem B,2004,108(11):3563-3572.
- [15] 胡福增.材料表面与界面[M].上海:华东理工大学出版社,2008,158-180.

收稿日期:2017-07-12

修稿日期:2017-09-20