

崑山科技大學

高分子材料系

四應纖四A專題製作

合成低介電常數的
聚醚醯亞胺之研究

組 員：(1)方鈺婷 4920I004

(2)鄭靜如 4920I032

指導老師：陳伯寬 教授

中 華 民 國 九 十 五 年 四 月

專題製作報告授權同意書

本授權書所授權之報告為本組在崑山科技大學高分子材料系
組95學年度第二學期修習專題製作課程之報告。

報告名稱：合成低介電常數的聚醚醚酮亞胺之研究

本組就具有著作財產權之報告全文資料，同意提供本校圖書館典藏，並同意圖書館因典藏之目的就該資料進行必要之數位化重製，且依圖書館法、著作權法規定，提供讀者利用。

上述授權內容均無須訂立讓與及授權契約書。依本授權之發行權為非專屬性發行權利。依本授權所為之收錄、重製、發行及學術研發利用均為無償。

請勾選授權公開年限及範圍：

- 立即公開
- 五年後公開
- 三年後公開
- 校園內公開
- 館內典藏

指導老師姓名：陳伯寬

學生簽名：方鈺婷
鄭靜如

學號：49201004
49201032

(親筆正楷)

(務必填寫)

日期：民國96年3月9日

合成低介電常數的聚醯醯亞胺之研究

陳伯寬、方鈺婷、鄭靜如

崑山科技大學高分子材料系

摘要

由於積體電路的發展迅速，不僅尺寸隨之縮小化，且材料使用的介電常數也將要求更低。但大部分聚醯亞胺(包括聚醯醯亞胺)薄膜的介電常數約為 ~ 3.5 。因此我們在這研究中改質 PEI，經由不同的單體去結合(含氟二酸酐 6FDA 和亞苯基醯二胺)來降低介電常數。在 PEI 合成的介電常數會隨著 6FDA 含量和亞苯基醯個體的增加而減少。而 PEI 的 T_g 值會隨著亞苯基醯個體的增加而逐漸減少，但會隨著 6FDA 含量的增加而提高。而 PEI 重量損耗 10% 的裂解溫度(T_d)約為 550 °C，這表示 PEI 有較高的熱穩定性。而 PEI 的張力強度和模數兩者則會隨著亞苯基醯個體的增加而降低。而在合成的 PEI 中含 40% 的 6FDA 二酸酐和 *p*BAB 二胺這組有最低的介電常數 2.78(於 1MHz 測量)。

關鍵字：聚醯亞胺、聚醯醯亞胺、6FDA、介電常數、亞苯基醯二胺

一、前言

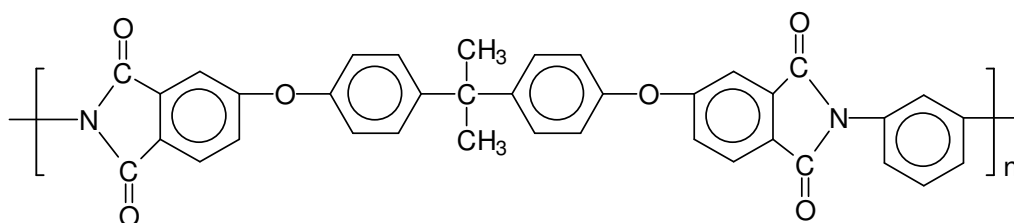
過去幾十年來積體電路的發展迅速，其尺寸也隨之縮小化且變得更加的複雜，但對於功能的要求卻更加的高。在未來的光電產品中其元件尺寸在 100 nm 以下，對於使用材料的介電常數將要求在 ≤ 2.0 [1]，介電常數為選擇適當電絕緣材料的重要參數。以前以 SiO_2 作為介電材料，是因為能耐半導體製程的環境及具有優良的熱及機械性質，但其介電常數約為 4。所以近年來逐漸被有機高分子的介電材料所取代，其中主要是使用聚醯亞胺(polyimide, PI)。

因為聚醯亞胺具有極佳的熱穩定性、耐化學藥品性佳、低介電常數及低的熱膨脹性等優異性質，如今主要以薄膜的型態，被廣泛應用在半導體工業、精密機械、軟性印刷電路板、液晶顯示器等電子相關產業[2]。聚醯亞胺雖然有上述多項優點，但其最大缺點為加工性不良，所以在很多應用上都受到限制。然而高分子的加工性通常可分為熔融加工性與有機溶解性，由於芳香族聚醯亞胺具有高玻璃轉移溫度及高熔點，若以射出成型、擠壓成型等傳統加工技術，則必須在 350°C 以上進行加工；其次是在溶解度方面，一般聚醯亞胺很難溶解於有機溶劑。由於熱穩定性材料在各方面的應用及需求不斷增加，聚醯亞胺所扮演的角色日漸重要。為了改善聚醯亞胺的加工性，因此最近幾年來 PI 高分子材料的研究朝向於加工性、溶解性及降低成本等方向所發展[3]。國內學者有楊金平[4]、廖

德章[5]等教授從事這方面的研究。

爲了改善 PI 的加工性，近年來奇異電器公司(GE)發展出一種線性聚醚醯亞胺，其商品名爲 Ultem1000 [6]。這種非結晶性的熱塑高分子含有芳香族醯亞胺基團及醚基團。醚基團提供鏈的柔韌性及良好的熔融流動特性，芳香族醯亞胺基團則提供耐熱性及良好機械性質。這種聚醚醯亞胺(polyetherimide, PEI)由單體 4,4'-(4,4'-isopropylidene diphenoxy)bis(phthalic anhydride) [BPADA] 及 *m*-phenylenediamine(*m*PDA) 聚縮合而成。雖然 Ultem[®]1000 有良好的熔融加工性及溶劑溶解性，但卻有較差的熱穩定性(T_g 爲 217°C)因而限制於太空和高科技領域上的應用。所以奇異公司繼續推出 Ultem 5000，以 *p*-phenylenediamine(*p*PDA) 取代 *m*PDA，如此則可以提高 T_g 至 225°C。

Ultem 1000 的結構



但在大部份聚醯亞胺(包括聚醚醯亞胺)的介電常數爲 3~3.5，爲了降低介電常數許多研究學者採用含氟高分子單體[7-11]、添加 silica 製備奈米複合材料[12-14]等方法。最近幾年來國內、外學者發現若在高分子薄膜中產生孔隙則可提高其介電性質、降低介電常數[15-17]，因爲介電常數與介電材料的密度有關[18]。主要以添加 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)共聚合來降低聚醯亞胺的密度和介電常數，如韋光華[15]、張豐志[17]等教授，皆有不錯的成果。我們老師也曾發表一篇含氟及萘聚醯亞胺的共聚物對介電常數有加成效應的論文[19]。另外，也有學者發現若聚醯亞胺使用含 phenylene ether 的芳香族二胺也會有降低介電常數的效果[20]。

所以我們準備進行聚醚醯亞胺(PEI)的改質，預計使用含氟化合物或其他二胺單體與 PEI 共聚合成新的高分子，將尋求最佳配比以降低介電常數，並且兼顧熱與機械性質。除了可以保持 PEI 的良好加工性外，並且可以提昇其介電性質。

二、實驗方法

2.1 材料與藥品

<二酸酐類>

1. 4,4'-(4,4'-異丙基二苯氧基)双(鄰苯二甲酸酐) 【4,4'-(4,4'-Isopropylidene diphenoxy) bis(phthalic anhydride), BPADA】: (ALDRICH, 美國), 試藥級。

2. 4,4'-(六氟異丙烯基)双(鄰苯二甲酸酐【4,4'(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic dianhydride, 6FDA】) : (ALDRICH, 美國), 試藥級。

<二胺類>

3. 對-苯二胺(p-Phenylenediamine, pPDA) : (ACROS, 美國), 試藥級。
4. 4,4'-氧化二苯胺(4,4'-Oxydianiline, ODA) : (ACROS, 美國), 試藥級。
5. 1,4-双(4-氨基苯氧基)苯(1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene, pBAB) : (日本), 試藥級。

<溶劑>

6. N-甲基-2 吡咯酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) : (TEDIA, 美國), 試藥級。

2.2 儀器設備

1. pyrex 玻璃反應器。
2. Teflon 攪拌棒。
3. 升降台。
4. 加熱包。
5. 溫控器。
6. 溫控管。
7. 冷凝管。
8. 攪拌馬達。
9. 通氮氣管。
10. 固定架。

2.3 實驗步驟

BPADA + 6FDA 與 pPDA、ODA 或 pBAB 之共聚合(圖解 1)(圖解 2)

1. 在通氮氣下秤取 pPDA、ODA 或 pBAB 並和 NMP 置於反應器中攪拌至完全溶解。
2. 在半小時內分批加入不同莫耳比例的 BPADA 與 6FDA(莫耳比例列於表 1)。
3. 恆溫 60 °C 反應 2 小時可得到黏稠狀改質過的聚醯胺酸(PAA)溶液。
4. 將改質過的聚醯胺酸溶液以旋轉塗佈, 將之成膜於玻璃片上, 並放在烘箱中以溫度梯度, 60°C-4h、100°C-2h、150°C、200°C、225~250°C 各一小時, 將改質的聚醯胺酸脫水環化成改質的聚醯醯亞胺。其他的 PEI(二胺 ODA 和 pBAB) 是用相同的步驟來製備(圖解 1)。For PEI (g) BPADA 和 pBAB diamine : $(C_{49}H_{32}O_8N_2)_n$, (776.77)_n, Calcd (%) C, 75.76; H, 4.15; N, 3.16; Found (%) C, 75.23; H, 4.20; N, 3.57。

2.4 鑑定及物性測試：

1. 傅立葉紅外線(FT-IR)光譜儀

Bio-Rad Digilab FTS-40, 測定 PEI 薄膜進行紅外線吸收光譜測定 $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ 。

2. 元素分析儀

在 Heraeus CHN 進行元素分析。

3. 熱重分析儀(TGA)

Perkin-Elmer Pyris 1 TGA 於充氮氣下以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率，由 30°C 加熱至 800°C ，測定加熱過程各類薄膜的熱重損失及裂解溫度。

4. 微差熱掃描分析儀(DSC)

Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC，其待測品於氮氣下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫速率掃描，測定薄膜之 T_g 值、熱流動曲線變化。

5. X-ray 繞射分析儀(XRD)

在室溫下以 Rigaku RINT 2000 儀器，使用 Ni-filtered CuK_α radiation(電壓 40kV ，電流 100 mA)測得。

6. 拉力試驗機

Instron 測試機 4467 型，研究樣品的應力-應變行爲。負荷使用 5kg 和 $5\text{mm}/\text{min}$ 的拉伸速率測量薄膜(1.35cm 寬、 6cm 長及 $50\text{-}60\mu\text{m}$ 厚)。

7. 介電常數測定數

Agilent 4284A LCR 儀和 16451B 套件，於 1MHz 的固定頻率。

三、結果與討論

3.1 聚酰醯亞胺的合成

PEI 的 FTIR 光譜如圖 1 所示，醯亞胺基團吸收峰在 1780 和 1720 cm^{-1} (醯亞胺羧基的不對稱及對稱伸縮)，於 1374 及 743 cm^{-1} (C-N 伸縮和彎曲)， 1236 cm^{-1} (芳香族 C-O-C)。而元素分析結果 For PEI (g) BPADA 和 *p*BAB diamine： $(\text{C}_{49}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_2)_n$ ， $(776.77)_n$ ，Calcd (%) C，75.76；H，4.15；N，3.16；Found (%) C，75.23；H，4.20；N，3.57。

3.2 熱性質

由 DSC 所測得之玻璃轉移溫度(T_g)陳列於表 1。 T_g 會隨著 6FDA 含量的增加而提高，是因為氟基團提高了熱穩定性[21]；反之， T_g 會因 PEI 含有較長的亞苯基醯個體而降低，則是因為高分子鏈增加了易曲性[22]。在氮氣下重量損耗 10% 的熱裂解的溫度(T_d)範圍為 $532\text{-}568^\circ\text{C}$ 。而燒灼物質的產率在氮氣下 800°C 殘餘 53~63%。 T_d 值和燒灼物質的收率會隨著 6FDA 含量的增加而提高，此 TGA 數據顯示 PEI 有良好的熱穩定性。

3.3 機械性質

合成的 PEI 有良好的機械性質。但拉力強度和模數兩者會隨著 PEI 含有較長的亞苯基醚個體而降低(圖 2)，主要歸因於高分子鏈增加了易曲性。

3.4 XRD

預期所有 PEI 沒有顯示任何的結晶。XRD 光譜(圖 3)有寬的峰卻沒有任何重要或明顯的峰，這表示 PEI 為非晶態的高分子結構。

3.5 介電常數

介電強度為選擇適當電絕緣材料的重要參數。一般聚酰亞胺的介電常數會隨著頻率增加而減少[23]。PEI 薄膜於 1MHz 下測量介電常數的結果顯示於圖 4。PEI 的介電常數會隨著 6FDA 含量和亞苯基個體的增加而減少。介電常數的減少可歸因於 6FDA 中的 CF₃ 龐大基團，產生沒有效率的鏈堆疊且增加了自由體積，而強陰電性的氟會產生永久的偶極矩，因而降低介電常數[24]。另外，亞苯基醚個體在二胺中會去稀釋極性酰亞胺環促使介電常數的減少。在合成的 PEI 中含 40% 的 6FDA 二酸酐和 *p*BAB 二胺顯示有最低的介電常數 2.78 於 1MHz 測量下。研究還在進行合成其它二胺來減少 PEI 的介電常數使其更低於 2.5。

四、結論

聚酰亞胺主要是由含氟二酸酐和亞苯基醚二胺的合成來降低介電常數。而 PEI 的介電常數會隨著 6FDA 含量和亞苯基醚個體的增加而減少。*T_g* 則會隨著 PEI 含有較長的亞苯基醚個體而降低，但會隨著 6FDA 含量的增加而提高。在這可得知 PEI 合成的薄膜有較高的熱穩定性和良好的機械性質。因此這高分子可廣泛應用於微電子方面上。

五、參考文獻

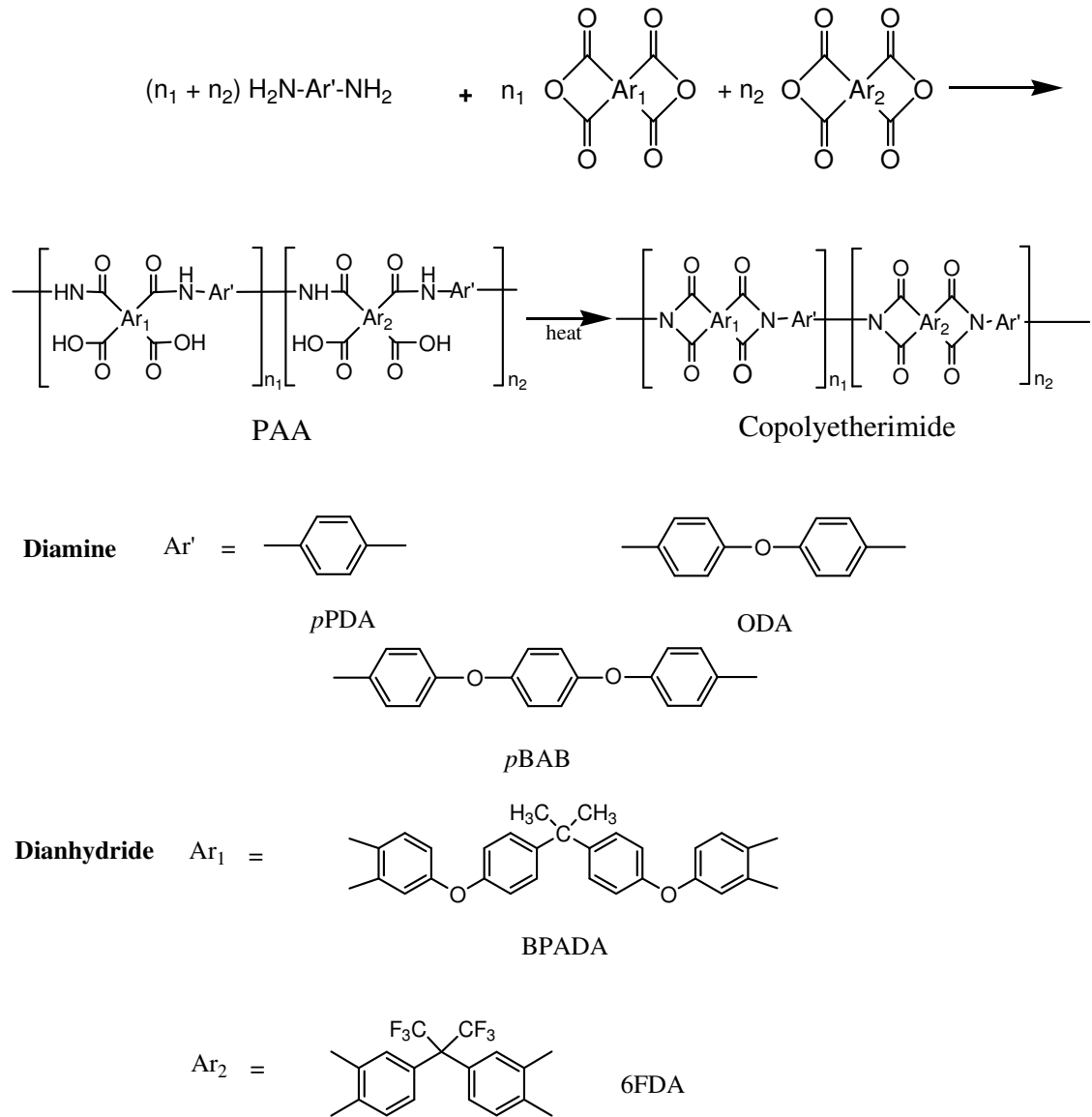
1. International technology roadmap for semiconductors; 2003 edition, <http://public.itrs.net/>
2. Ghosh MK, Mittal KL, *Polyimides, fundamentals and applications*; Marcel Dekker: New York, (1996)
3. Ichino T, Sasaki S, Matsuura T, Nishi S, *J Polym Sci Part A Polym Chem* ; 28:323-331. (1990)
4. Yang CP, Hsiao SH, Chen KH, *Polymer* ; 43: 5095-5104. (2002)
5. Liaw DJ, Liaw BY, Yu CW, *Polymer* ; 42: 5175-5179. (2001)
6. General Electric Co., www.gehrplastics.com/products/ultem/ultem.htm
7. Hougham G, Tesoro G, Viehbeck A, Chapple-Sokol JD, *Macromolecules* ; 27:5964-5971. (1994)

8. Zhou H, Mannari V, Venumbaka SR, Fitch JW, Cassidy PE, Polym Prepr ; 44(1):884-5. (2003)
9. Bruma M, Fitch JW, Cassidy PE. JMS Rev Macromol Chem ; C36(1): 119-59. (1996)
10. Fu GD, Kang ET, Neoh KG, Lin CC, Liaw DJ, Macromolecules ; 38: 7593-7600. (2005)
11. Yang CP, Su YY, Polymer ; 46: 5778-5788. (2005)
12. Gu A, Kuo SW, Chang FC, J Appl Polym Sci ; 79: 1902-1910. (2001)
13. Wang YW, Yen CT, Chen WC, Polymer ; 46: 6959-6967.(2005)
14. Chen BK, Tsay SY, Chiu TM, J Appl Polym Sci ; 94: 382-393. (2004)
15. Leu CM, Chang YT, Wei KH, Chem Mater ; 15: 3721-3727.(2003)
16. Ro HW, Kim KJ, Theato P, Gidley DW, Yoon DY, Macromolecules ;38: 1031-1034. (2005)
17. Lee YJ, Huang JM, Kuo SW, Chang FC, Polymer ; 46: 10056-10065.(2005)
18. Beall GW, Murugesan S, Galloway HC, Koeck DC, Jarl J, Abrego F, Polymer ; 46: 11889. (2005)
19. Chen BK, Tsay SY, Shih IC, Polym Bull ; 54: 39-46. (2005)
20. Wanatabe Y, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M, Polymer; 46:5903- 5908.(2005)
21. Goto K, Akiike T, Inoue Y , Matsubara M , Macromol.Symp. 2003,199,321.
22. FernándeZ-Bla'zquez JP , Bello A, Perez E, Macromolecules 2004, 37, 9018.
23. Simpson JO, St.Clair AK, Thin Solid Films 1997,308-309, 480.
24. Yang CP, Hsiao SH,Chung CL, Polym. Int. 2005, 54, 716

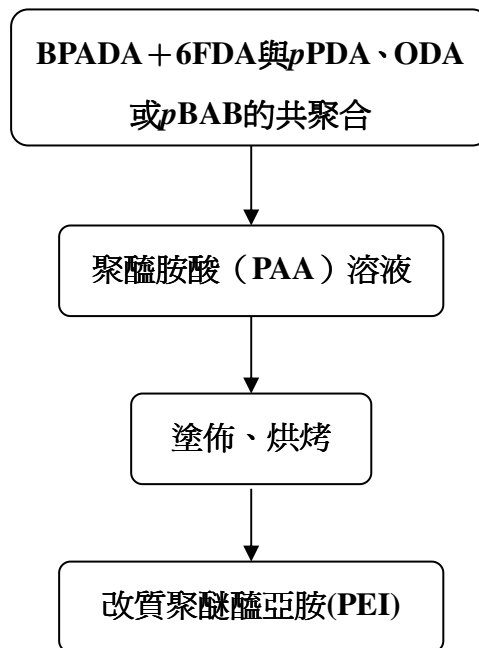
六、致謝

感謝國科會對本研究計畫財務上的支持(NSC 94-2216-E-168-005)。

七、圖與表



圖解1. 聚醚醯亞胺合成圖



圖解2. 製備聚醚醯亞胺

表1. PEI的熱與機械性質

Code	Dianhydride BPADA/6FDA (mole ratio)	Diamine	T_g ^{a)} (°C)	$T_{d,10\%}$ (°C)	Char yield ^{b)}
a	100/0	<i>p</i> PDA	225	549	60.5
b	80/20	<i>p</i> PDA	240	551	60.7
c	60/40	<i>p</i> PDA	255	559	62.5
d	100/0	ODA	217	532	56.4
e	80/20	ODA	230	558	58.3
f	60/40	ODA	246	568	63.0
g	100/0	<i>p</i> BAB	205	545	53.0
h	80/20	<i>p</i> BAB	214	549	57.0
i	60/40	<i>p</i> BAB	222	564	60.2

^{a)}以 DSC 測量 ^{b)}800°C 氮氣中殘餘量%

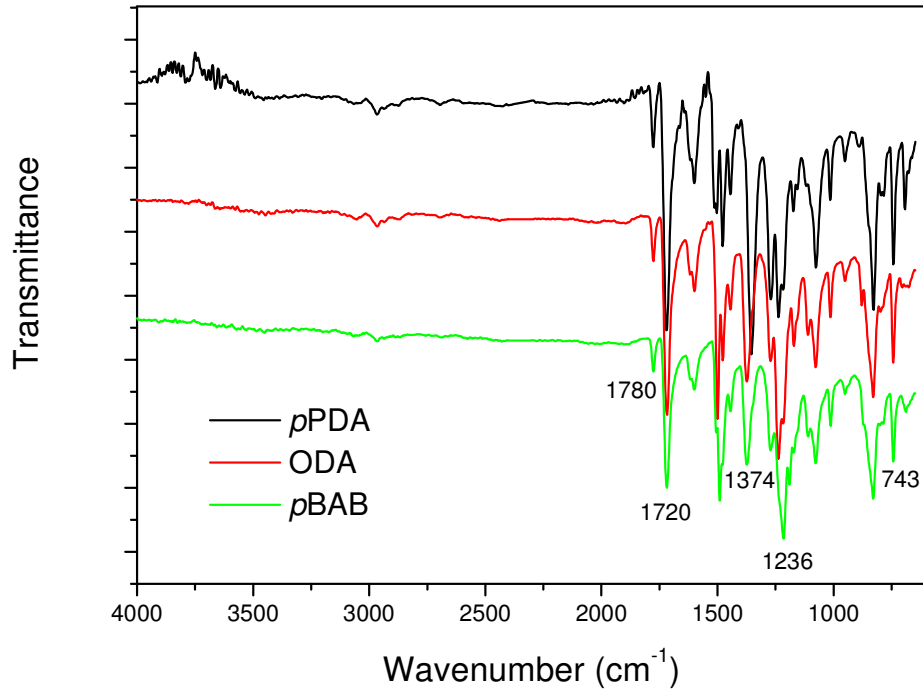


圖 1. BPADA 為二酞亞胺之 PEI 的 FT-IR 光譜

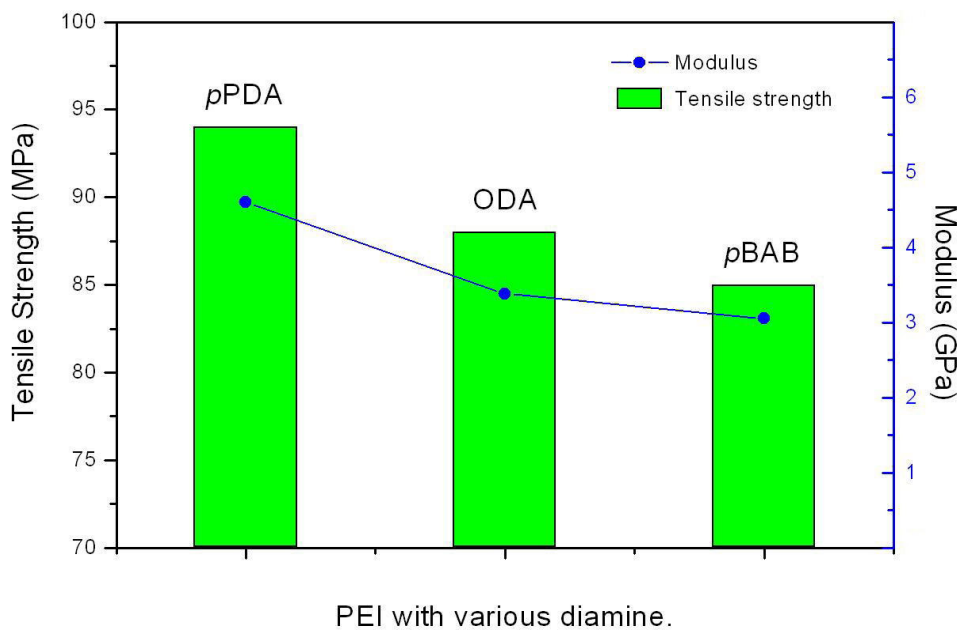


圖 2. 聚酞亞胺與不同二胺的機械性質

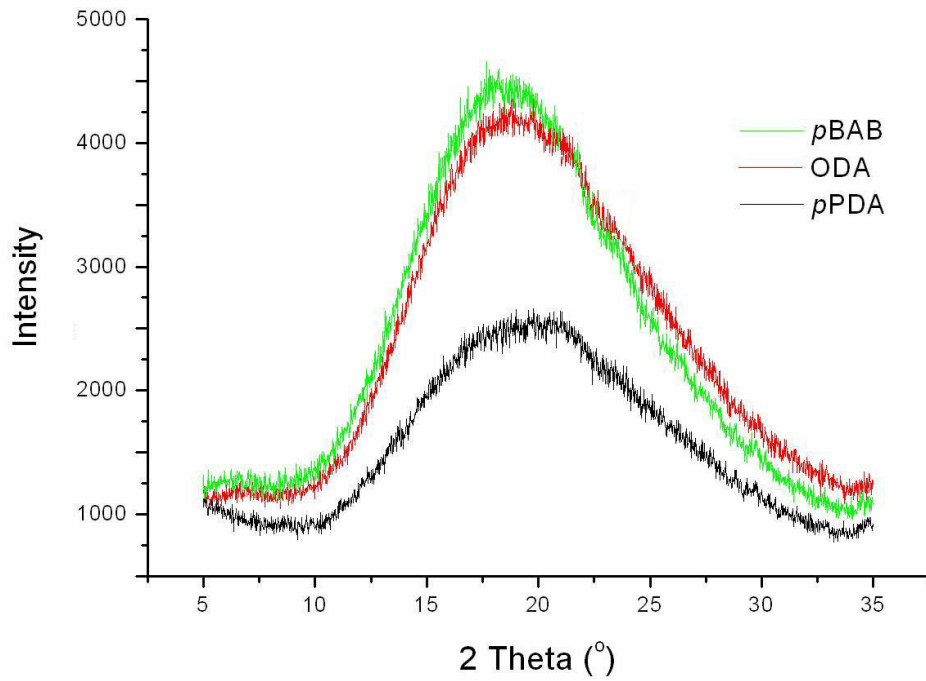


圖 3. 聚醯醯亞胺與不同二胺的 XRD 圖

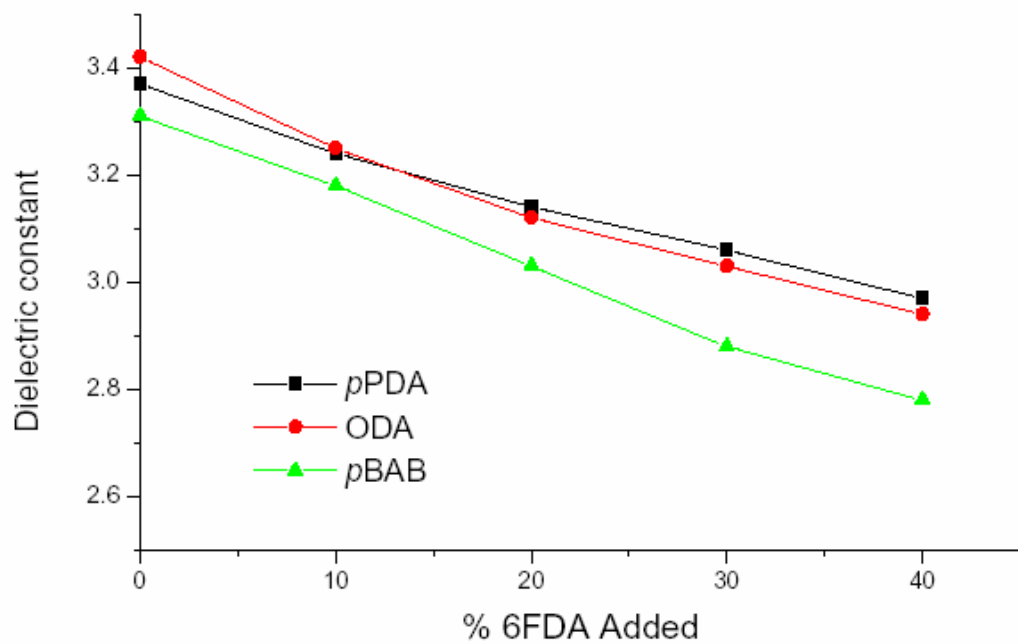


圖 4. 在 1MHz 下測量 PEI 的介電常數