

综 述

含氟聚酰亚胺及其在微电子工业中的研究进展

II 含氟聚酰亚胺在微电子工业中的应用

刘金刚¹, 何民辉¹, 王丽芳², 杨海霞², 李彦峰², 范琳¹, 杨士勇^{1*}

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

2. 兰州大学, 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

摘要:综述了近年来国内外在含氟聚酰亚胺(PI)研究及应用领域中的最新进展情况。主要从现代微电子工业对相关材料的性能要求、标准型聚酰亚胺材料所面临的挑战以及新型含氟聚酰亚胺在微电子工业中的应用等几个方面进行了详细的综述。重点阐述了中国科学院化学研究所 305 组近几年在这方面的研究进展情况。并指出为了推动我国微电子工业的发展, 研制开发低成本、高技术含量的含氟聚酰亚胺材料具有十分重要的现实意义。

关键词:含氟聚酰亚胺; 微电子; 低介电常数材料; 取向膜

近几年, 以集成电路为代表的微电子工业取得了迅猛的发展, 半导体集成电路已从分立器件发展到中、小规模集成电路(SSI、MSI)、大规模集成电路(LSI)、超大规模集成电路(ULSI), 并正向超大规模集成电路(GLSI)进军。所有这一切只不过经历了几十年的时间。半导体集成电路的迅猛发展使得以计算机为代表的信息产业已发展成为世界上最大的产业。2001 年全球信息产业的市场规模已突破 20000 亿美元, 我国的信息产业也在高速发展, 据国家有关部门预测, “十五”期间, 我国信息产业的年增长速度将超过 20%^[1]。

信息产业的迅速发展除了技术的不断更新外, 各种配套材料的发展同样占据着十分重要的地位。为微电子工业配套的专用化学材料通常称为“电子化学品”, 其主要包括集成电路和分立器件用化学品、印刷电路板配套化学品、表面组装用化学品和显示器件用化学品等。电子化学品具有质量要求高、用量少、对生产及使用环境洁净度要求高和产品更新换代快等特点。其质量好坏将直接影响到电子器件的优劣, 因此有“一代材料、一代产品”之说。美国、日本以及欧洲等工业发达国家都非常重视电子化学品的研制与开发, 因此新一代电子技术刚出现, 就会有新一代电子化学品与之适应, 这也是为什么这些发达国家总能够走在技术发展的前列的缘故^[2]。

聚酰亚胺(PI)可以说是目前电子化学品中最有发展前途的有机高分子材料之一。其优异的综合性能可满足微电子工业对材料的苛刻要求, 因此得到了广泛的重视。目前 PI 在微电子工业中的应用主要包括如下几个方面, 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、柔性印制电路板的基体材料以及液晶显示器件的取向膜材料等^[3]。

PI 在这些领域内的成功应用得益于其优良的综合性能。微电子工业对于所用材料的性能要

基金项目:杰出青年基金(59925310); 工程塑料国家重点实验室研究基金(SKLEP0061);

作者简介:刘金刚(1973—), 1999 年于河北工业大学材料学院获工学硕士学位, 2002 年于中国科学院化学研究所获理学博士学位。主要从事含氟聚酰亚胺功能材料的研究与开发;

* 通讯联系人。

求是非常苛刻的。例如集成电路(IC)用钝化层要求首先是优良的电绝缘体,此外还要求材料与基材具有良好的粘附性,并且可以屏障那些可能对层下元器件造成损伤的化学粒子。再如 IC 装配过程中存在一个 400°C 的金属熔结工艺,因此所用层间绝缘材料必须可以经受这样的高温而不至于引起电、化学及机械性能的降解。此外集成电路封装所用材料还要求具有尽量小的吸湿性、热膨胀系数(CTE)应与基材相匹配、尺寸稳定性优异等^[4]。

虽然标准型 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其特殊的分子结构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。例如现代微电子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。这种延迟时间与所用层间绝缘材料的介电常数成正比,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,用来评价新材料、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 $2.0\sim 2.5$ ^[5],而标准型 PI 材料的介电常数一般为 $3.0\sim 3.5$,因此很难达到此要求;再如,在光波导、光通讯领域内,要求材料不仅在可见光范围内不产生吸收,而且在光波通讯波长内(近红外区)也不能产生吸收,而常见的芳香族 PI 薄膜在接近 500nm 时产生大量的吸收,到 440nm 附近被 100% 吸收等,因此标准型 PI 材料在上述领域中的应用受到了很大的限制。

针对标准型 PI 材料所存在的诸多缺陷,人们对其进行了大量的改性工作。其中将氟及含氟取代基引入到 PI 的分子结构中是最为有效的措施之一^[6],氟原子独特的物理化学性质,如较大的电负性、较小的原子半径、较低的摩尔极化率等可在不牺牲(甚至有所提高)PI 优良综合性能的同时赋予其许多独特的性质。例如,氟原子较大的电负性,可以切断 PI 分子结构中电子云的共轭,因此制品的颜色很浅。其较强的疏水性使 PI 制品的吸湿率很低,而其较低的摩尔极化率使 PI 的介电常数较低等,因此成为各国科学家研究的热点话题^[7~9]。

从理论上讲,含氟 PI 可以应用于任何使用标准型 PI 的领域。除此以外其还可应用于某些标准型 PI 所无法胜任或应用受到限制的领域,如在光通讯领域内用作光波导材料(Wave-guide)、二阶非线性光学材料(NLO)、光折变材料(Photorefractive)、光敏材料(Photosensitive)以及光电材料(Electro-Optic);在液晶显示器件中用作取向膜材料;在集成电路元器件封装中用作低介电常数涂层等。现将含氟 PI 材料在这些领域中的应用进行详细的介绍。

1 含氟 PI 在光波导材料中的应用

随着通讯技术的快速发展,对于高频率、高容量、高带宽、高速度、高密度信息传播技术的需要越来越强烈。以光纤网络为代表的光纤通讯正在迅速发展,并将逐步取代传统的电缆通讯。对于各种光通讯产品的开发更是方兴未艾。传统的光集成(OIC)和光电集成(OEIC)主要是在铌酸锂(LiNbO_3)和硅基半导体材料上完成的。近年来,关于聚合物光波导材料的开发研究日益受到人们的重视。与传统的无机光波导材料相比,有机聚合物光波导材料具有如下特点:(1)较高的电光耦合系数;较低的介电常数;较短的响应时间和较小的热损耗;(2)加工工艺简单经济,无须高温加热处理,只要通过匀胶、光刻等工艺即可制得复杂的光电集成器件,而且器件具有轻巧、机械性能好的特点,适用于制作大型光学器件和挠性器件。目前研究较多的聚合物光波导材料包括氟代、氘代的聚甲基丙烯酸甲酯、含氟聚酰亚胺、含氟聚芳醚以及聚硅氧烷等^[10]

含氟聚酰亚胺不仅具有传统聚酰亚胺材料所具有的耐高温、耐腐蚀、机械性能优良等性质,而且还具有溶解性能优异、低介电常数、低吸水率、低热膨胀系数等特性,因此非常适于制造光波导材料。日本电信电话株式会社(NIT)的 Matsuura 等人深入地研究了TFDB 基含氟PI 的合成与性能,开发了三种含氟PI 商业产品:FLUPI, FLUPI-CB 和 FLUPI-PF, 其结构如图 1 所示^[11,12]。FLUPI 是利用六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)与均苯四甲酸二酐(PMDA)作为二酐单体,2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二胺基联苯(TFDB)作为二胺单体,通过共缩聚反应首先制得聚酰胺酸,然后在 350℃ 的高温下于氮气中进行热亚胺化而得到的。其中,6FDA/TFPB 的含氟量为 31.3%,氮气中,10%热分解温度为 569℃,玻璃化转变温度为 335℃,吸湿率为 0.2%,折射率为 $n_{589.6\text{nm}}=1.556$ 。PMDA/TFPB 的含氟量为 23%,氮气中,热分解温度为 610℃,玻璃化转变温度为 $>400^\circ\text{C}$,吸湿率为 0.7%,折射率为 $n_{589.6\text{nm}}=1.647$ 。前者的含氟量高,在近红外波段的透射率高,而后的热膨胀系数小。FLUPI 的折射率与双折射率可通过调解二者的比例来实现。在 FLUPI 中随着 F 含量的变化,折射率与双折射率都在变化,这会造成偏振损耗增大。为了克服这一困难,又开发了 FLUPI-CB,其分子结构中,6FDA/ODA 与 6FDA/TFDB 间的折射率之差小于 3%,双折射率之差为 0.0011,因此解决了折射率变化的问题,为设计低偏振损耗波导材料提供了方便。FLUPI-PF 是一种全氟结构 PI,其吸收光谱中仅在 1.65 μm 处存在微小的 $\nu_{\text{C-F}}$ 吸收,实现了在通讯近红外波段基本无吸收,其近红外吸收光谱如图 2 所示。

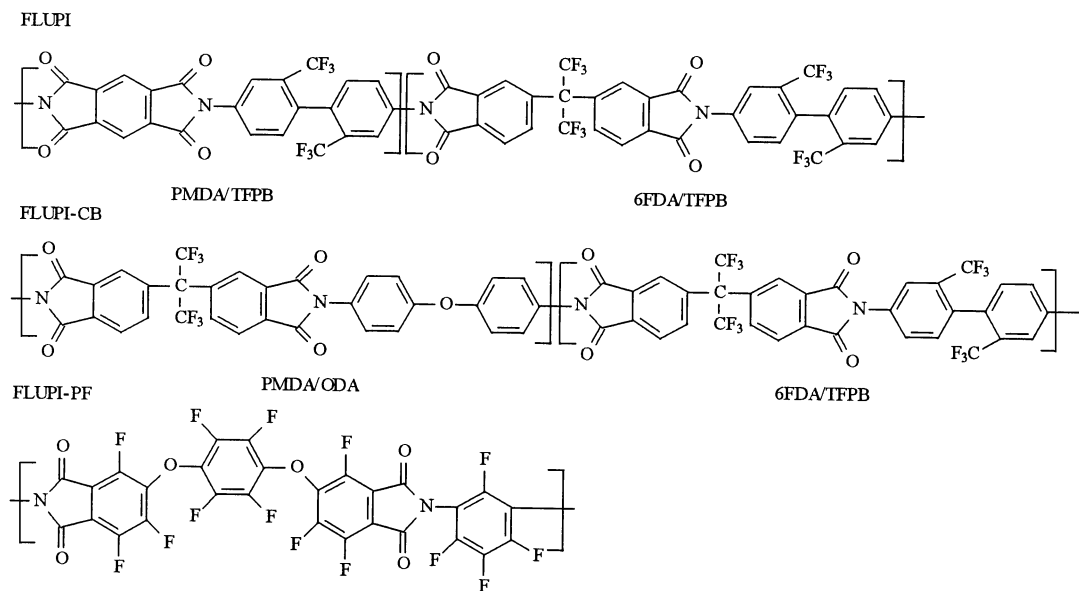


图 1 含氟光波导材料的化学结构

2 含氟PI 在非线性光学材料中的应用

常用的非线性光学材料包括无机材料,如铌酸锂(LiNbO_3)和有机聚合物材料,如聚酰亚胺等。聚合物作为非线性光学材料具有比无机材料更为明显的非线性光学效应、更快的响应速度以及低得多的介电常数。同时聚合物材料还具有结构多样、加工性能优越、与微电子技术和光纤技术具有良好适应性等特点,因此应用越来越广泛。

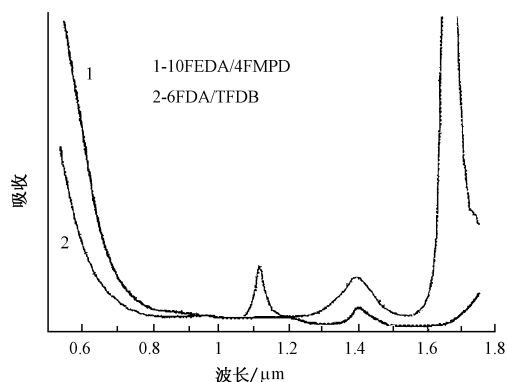


图2 FLPI-PF 近红外吸收光谱图

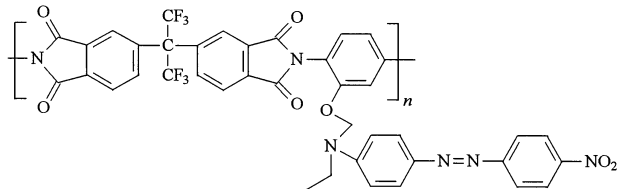


图3 非线性光学侧基 FPI 的化学结构

与无机材料相比,PI 材料具有非线性系数大、响应时间短、介电常数低、频带宽、易合成等特性,同时还具有优良的热性能、电性能、机械性能以及环境稳定性等,而且可以与现有的微电子工艺良好地兼容,可在各种基材上制备器件,特别是可以制作多层材料,达到垂直集成,这是现有的铌酸锂等无机材料做不到的。因此是目前研究最多的二阶非线性光学材料之一。但 PI 能否作为非线性光学材料还应考虑其光学吸收、折射率和光损耗。标准型 PI 由于分子结构存在大的共轭体系,而且在分子内及分子间易形成电荷转移络合物,因此具有较深的颜色。这样,其非线性光学材料中的应用就受到了很大的限制。含氟 PI 在很大程度上可以解决这些问题,因此迅速的发展起来。

含氟 PI 在保持 PI 固有的优良特性的同时,极大地改善了 PI 的溶解性,这就避免了聚酰胺酸在热亚胺化过程中,由于脱除小分子水留下“空穴”而引起光散射。Yu 及其合作者对含有非线性光学侧基的含氟 PI 的合成与应用进行了深入的研究^[13],其结构如图 3 所示。这种 PI 不但具有优良的成膜性能和热稳定性,而且具有良好的溶解性和较大的光电系数。用二次谐波器(SHG)检测其非线性光学性质发现,其光倍频系数 d_{33} 在室温下无任何衰减,在空气中,100℃下经 600h 其保留值为 90%,150℃下经 600h 其保留值为 82%,在高温下显示出优良的非线性光学性质。

3 含氟 PI 在液晶取向膜(alignment film)材料中的应用

典型的液晶显示器(LCD)的基本构造如图 4 所示^[14]。其主要由几大类材料组成的,即液晶、透明导电玻璃(ITO)、取向剂、光刻胶、偏振片、导电胶、粘合剂等;全彩色 LCD 还包括彩色滤光片等。其中,除了液晶以外的其它材料统称为 LCD 的相关材料。

在 LCD 的各种相关材料中,取向膜的主要作用是使液晶分子发生定向排列,从而在电场作用下快速发生响应。取向膜取向效果的好坏将直接影响到 LCD 的显示品质与容量。用来衡量取向膜取向效果的一个重要的参数称为预倾角,该角度定义为液晶分子的长轴方向与基板之间的夹角(θ_p),如图 5 所示。在扭曲向列型 LCD(TN-LCD)中,液晶分子扭曲成 90°, θ_p 应在 1~3°左右;而对于超扭曲向列型 LCD(STN-LCD)而言,液晶分子扭曲成 180~270°, θ_p 应在 5~30°左右^[15]。之所以需要液晶分子具有一定的预倾角,主要是为了防止液晶分子在外加电压的作用下立起时,由于分子左右任一方向转动的能量等效而发生倾斜畴的向错[畴(domain)是液晶分子的指向矢基本相同的微小区域;向错(disclination)是液晶分子的取向在空间的不连续现象^[16,17]]。

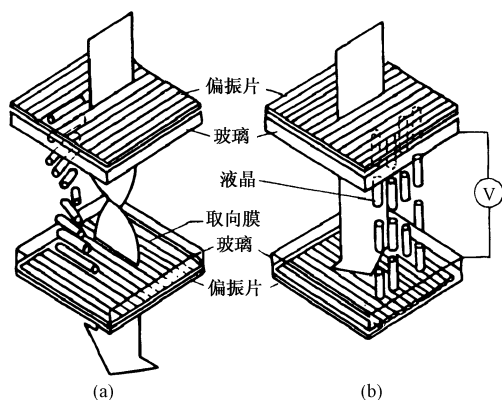


图 4 TN-LCD 的基本结构

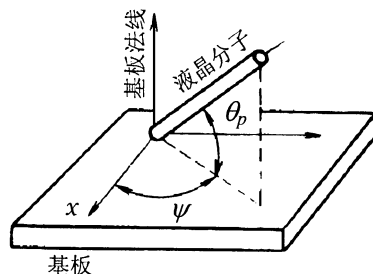


图 5 液晶分子与基板平面的相对位置

目前工业上应用最为广泛的取向膜材料主要是聚酰亚胺,这主要是因为聚酰亚胺材料具有优良的综合性能,如耐热性能、力学性能优异;取向适应性好;易于操作等^[18]。随着 LCD 的不断发展,其对 PI 取向膜材料也提出了更高的性能要求,如在有源矩阵液晶显示器(TFT-LCD)中,为了防止过高的温度使彩色滤光片发生劣化,要求所用取向膜材料的固化温度低于 180℃,而制备标准型 PI 所需要的亚胺化温度通常在 250~300℃,因此标准型 PI 取向膜材料就面临着严峻的挑战,主要表现在以下几个方面。

- (1) 固化温度偏高。过高的固化温度会造成显示器件性能的劣化;
- (2) 取向效果有待提高。例如 PMDA/ODA 型 PI 取向膜只能使液晶分子产生 1~3° 的预倾角;
- (3) 颜色较深。为了实现更为逼真的显示效果,需要所使用的 PI 取向膜材料具有良好的透明性。

针对标准型 PI 取向膜所存在的这些缺陷,人们进行了大量的改性工作,主要是围绕制备大预倾角、低固化温度以及高透明性 PI 取向膜材料来进行的。例如通过研制开发具有脂环结构的 PI 取向膜来降低 PI 的颜色;通过引入含氟基团来提高 PI 取向膜对液晶分子的取向效果,并且降低 PI 的颜色等。其中采用含氟 PI 作为取向膜材料是最为有效的手段之一。

将氟原子或含氟基团引入 PI 分子主链或侧链后可以显著增加其对液晶分子的预倾角,同时可以提高材料溶解性、透明性,降低材料吸水率、介电常数^[19]。图 6 给出了几种典型的含氟 PI 取向膜的化学结构,其中由 PMDA 和 TFPDA 制备的取向膜对液晶分子的预倾角可达 10°(图 6(a))^[20]。通过对比 PMDA/BAFA(图 6(b))与 PMDA/BAPP(图 6(c))对液晶分子的取向效果发现,六氟异丙基的引入可显著提高对液晶分子的取向排列性能,前者预倾角为 4°,而后者可达到 10°^[21]。将六氟异丙基引入二酐和引入二胺部分对液晶分子的取向排列性能的影响是不同的。对比 PMDA/BAPP(图 6(c))和 6FDA/BAFA(图 6(d))发现,在二酐部分引入六氟基团后,预倾角由 4°降至 2°。

将含氟长烷基侧链引入 PI 分子侧链也可以显著提高对液晶分子的预倾角,而且所引入含氟侧链的长度越长,液晶取向的预倾角也越大(图 6(e))^[22]。

Du Pont 公司利用 6FDA 与邻位取代芳香二胺单体制备了具有高预倾角、高电压保持率(VHR)、低残余电流(RDC)的 PI 取向膜,可应用于 TFT-LCD。图 6(f)给出了几种典型的 PI 结构,其中 6FDA/BTDA/DAD(50/50/100)的预倾角为 2.1°,VHR 为 99.5%,RDC 为 0mV,6FDA/PMDA/DAD(80/20/100)的预倾角为 3.5°,VHR 为 99.0%,RDC 为 50mV。6FDA/1,5-DAN 的预倾角为 2.2°,VHR 为 98.9%,

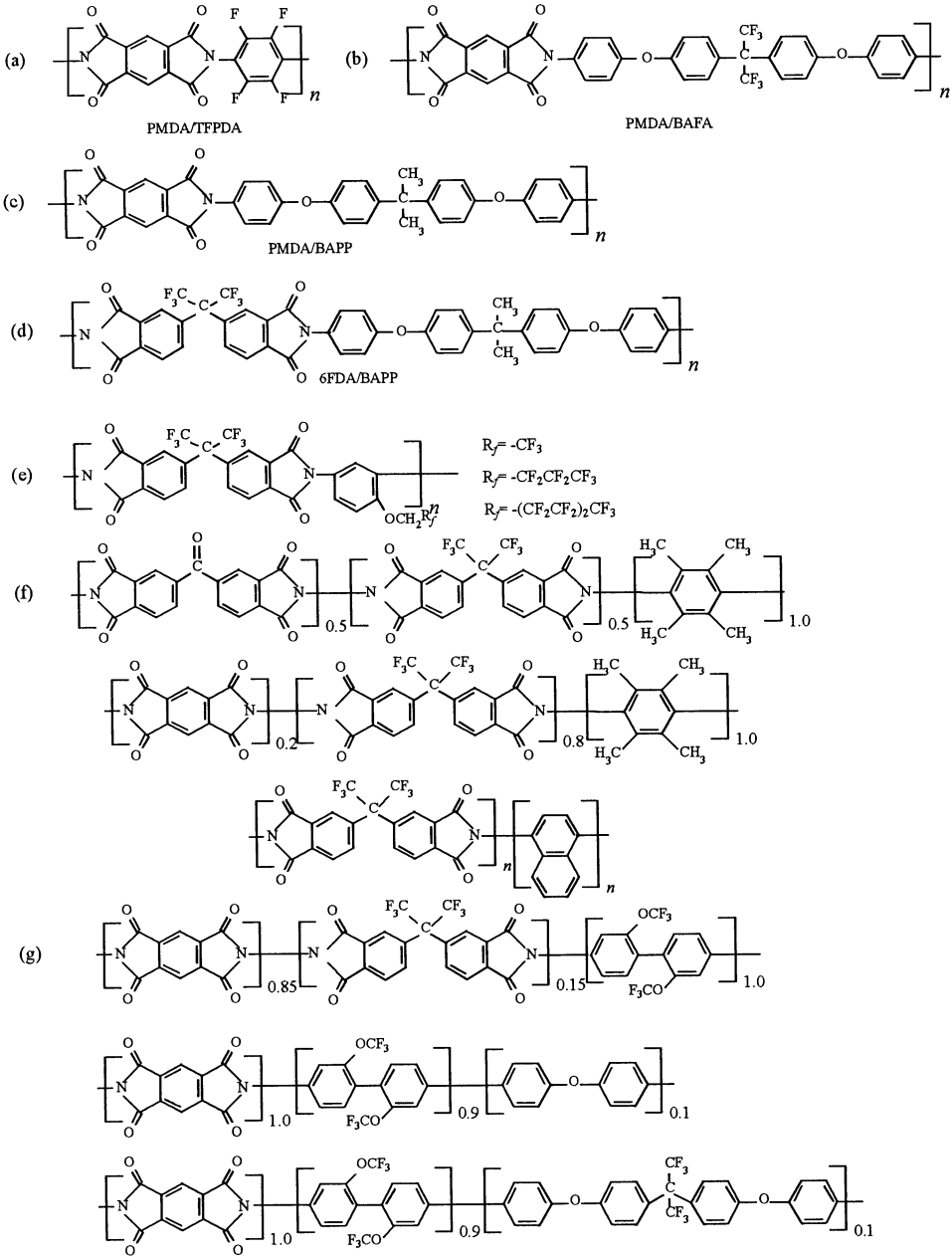
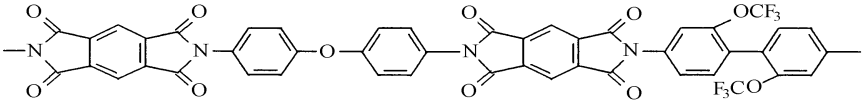
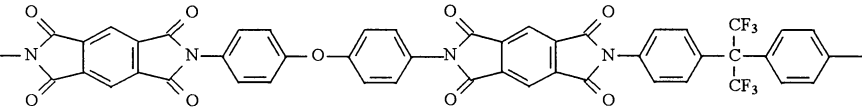
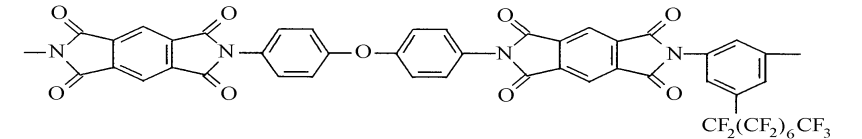
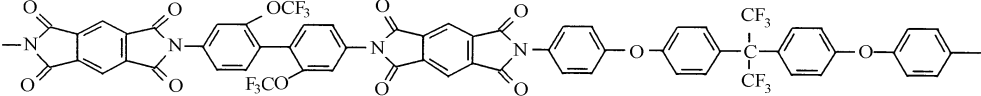


图 6 含氟聚酰亚胺取向膜材料的结构

RDC 为 50mV。这几种 PI 取向膜都可以满足 TFT-LCD 的要求^[23]。Du Pont 公司还利用含氟二胺单体, 2,2'-双(三氟甲氧基)联苯胺(TFMOB), 与芳香二酐单体制备了具有高预倾角的 PI 取向剂。图 6 (g)给出了几种典型的 PI 结构, 其中 PMDA/6FDA/TFMOB(85/15/10)的预倾角为 9.2°, PMDA/TFMOB/DADE(100/90/10)的预倾角为 10.2°, PMDA/TFMOB/BAFA(100/90/10)的预倾角为 12.4°^[24]。其开发的用于多畴 STN-LCD 的 PI 取向膜材料对液晶分子同样具有良好的取向效果。几种 PI 取向膜的结构以及由其装配的液晶盒的预倾角如表 1 所示^[25]。

表 1 几种含氟 PI 取向膜的结构与预倾角

取向剂结构	预倾角/ $^{\circ}$
	8.4
	4.9
	10.7
	10.6

日本日产化学株式会社开发了一系列高预倾角 PI 取向膜,其特征在于在 PI 的侧链上带有一个被一价取代基取代的苯或联苯环,该取代基为吸电子基团,其哈梅特值为正值。各种 PI 取向剂的结构与预倾角如表 2 所示^[26]。从表中可以看出,随着 PI 薄膜表面能的下降,其对液晶分子的取向能力随之增加,液晶分子的取向最高接近于垂直取向(预倾角为 85°)。

日本合成橡胶公司研制开发的含氟 PI 液晶取向膜对液晶分子具有优良的取向效果,其中使用的几种典型结构的含氟二胺如图 7 所示,由其制备的 PI 取向膜材料可使液晶分子产生 3~90°的预倾角^[27]。

本文作者采用侧链带有三氟甲基取代的含氟二胺单体制备了一系列含氟 PI 取向膜,其结构如图 8 所示。经测试其对液晶分子可产生 5~20°的预倾角,可满足 STN-LCD 的要求^[28]。

4 含氟 PI 在低介电常数材料中的应用

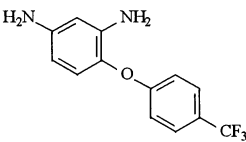
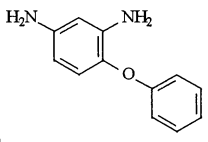
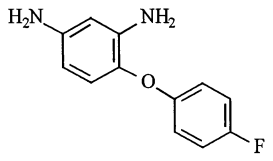
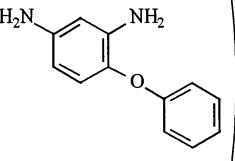
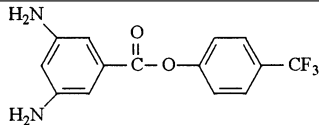
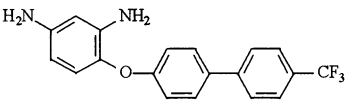
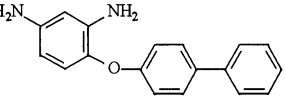
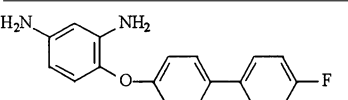
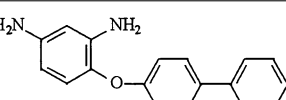
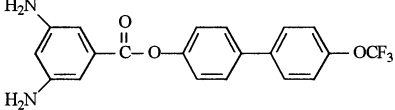
集成电路中为实现脉冲信号传递的高速化,要求所使用材料应具有较低的介电常数。这是因为信号的传播延迟时间与材料的介电常数间存在如式(1)所示的关系:

$$T_d = k\epsilon^{0.5} \tag{1}$$

式中 T_d ——信号传播延迟时间(s); ϵ ——介电常数; k ——常数。

从式中可以看出材料的 ϵ 越小,信号的传播延迟时间越小或者说信号的传播速度越快。图 9 给出了信号延迟对晶体管尺寸的依赖性^[29]。从图中可以看出,当芯片的尺寸小于 1 μm 时,信号传输的延迟时间将急剧增大。例如,当芯片尺寸为 0.25 μm 时,即 256MB DRAM 芯片或 Pentium II 型 CPU 使用的距离,平均的信号延迟时间为 2ns,其几乎全部由互联延迟所引起。因此集成电路中所用层间互联材料应具有尽可能低的介电常数。

表 2 含氟 PI 取向膜的结构与预倾角
(括号内为对比实例)

FPI 取向剂结构		表面能 /J	预倾角 /°	
二酐	二胺			
1, 2, 3, 4-环 丁烷四羧酸 二酐(CBDA)			3.7	39(3)
			4.6	7(3)
			3.7	23
			2.8	85
			4.4	60
			2.8	80

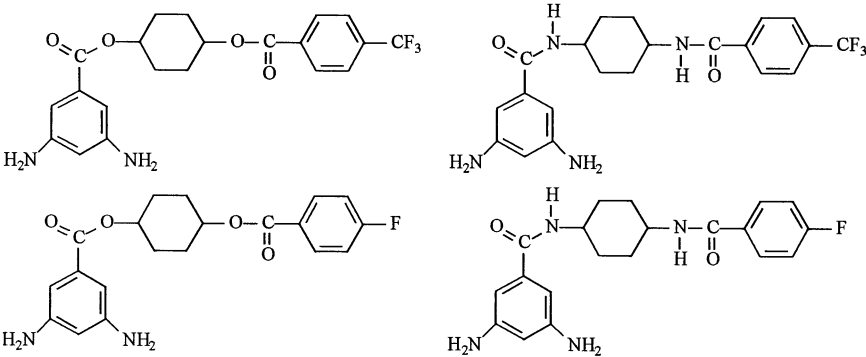


图 7 几种用于制备含氟 PI 液晶取向膜的二胺单体

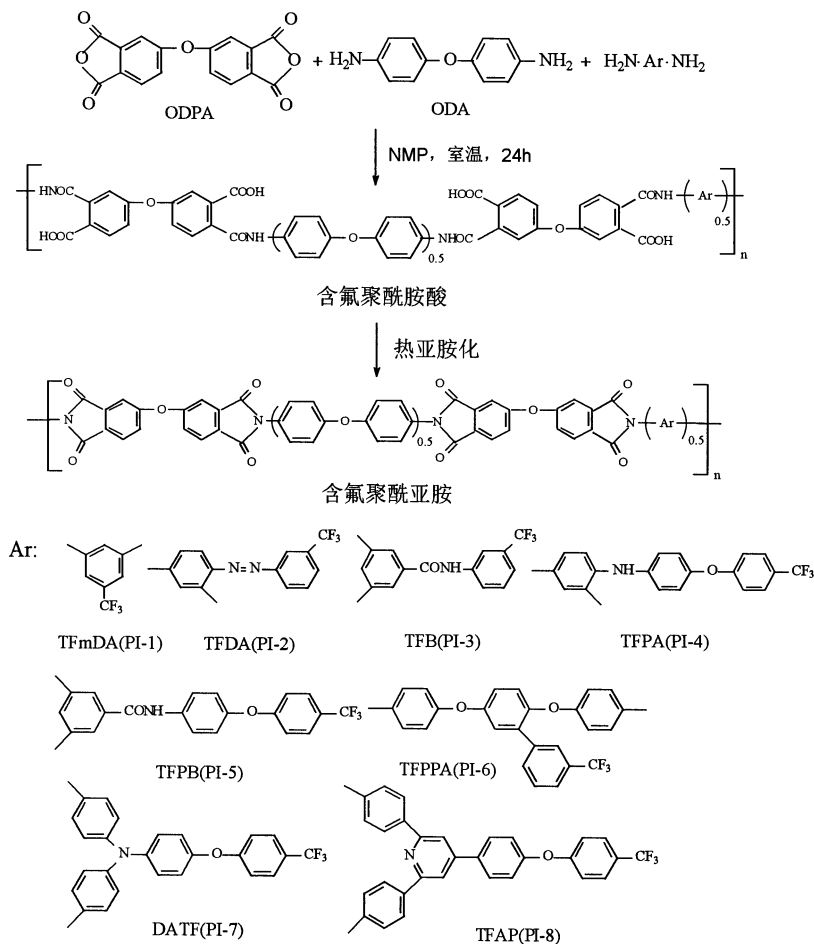


图 8 含氟 PI 取向膜的化学结构

Simpson 等人系统研究了低介电常数 PI 的若干基础问题,提出了降低 PI 介电常数的方法^[30]: (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 原子引入到 PI 的分子结构中等。他们分别以 4-BDAF 基 PI、ODA 基 PI 以及 6FDA 基 PI 为例,系统研究了取代基的摩尔极化度、自由体积以及氟含量等因素对 PI 介电常数的影响,其中 4-BDAF 基 PI 的结构与实验结果如表 3 所示。表中 ϵ_{∞} 为按 Maxwell's 方程式(2)计算所得的介电常数,即在光频(10^{14} Hz)下的介电常数。实际上,介电常数 ϵ 包含 3 个方面的贡献,即电子、原子和双偶极子的贡献,其可由式(3)表示。PI 的介电常数随着频率的增加而逐渐降低,例如 Kapton H 薄膜的介电常数在 1kHz 时为 3.5,而在 10MHz 时则为 3.3。这种偏差主要可归于极化机理对频率的依赖性。介电常数的大小取决于聚合物中可极化单

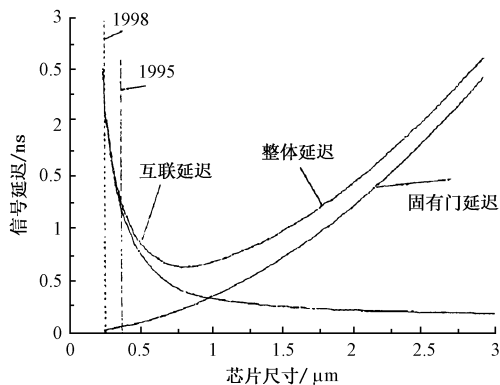


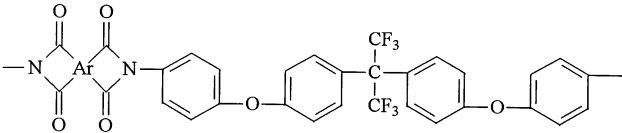
图 9 信号延迟对芯片尺寸的依赖

元。这种偏差主要可归于极化机理对频率的依赖性。介电常数的大小取决于聚合物中可极化单

元随交变电场振动快速发生取向的能力。可极化单元主要是电子、原子和偶极子。在光频下,只有电子可以有效地取向。在较低的频率下原子极化对介电常数也有所贡献。偶极子,例如羰基的原子极化发生在红外(10^{12} Hz)或更低的频率下。通过对 4-BDAF 基 PI 结构与其介电性能的研究可以看出,除了 BTDA 基 PI 外,其它几种 PI 的 ϵ_{∞} 与 $\epsilon(10\text{GHz})$ 符合的都很好。这主要是由于 BTDA 分子中含有极性羰基单元,因而造成二者的偏差。

$$\epsilon_{\infty} = (n_{\text{ref}})^2 \tag{2}$$
$$\epsilon = \epsilon_{\text{电子}} + \epsilon_{\text{原子}} + \epsilon_{\text{偶极子}} \tag{3}$$

表 3 4-BDAF 基 PI 的结构与介电性能



二酐	结构	η_{ref}	ϵ_{∞}	$\epsilon(\text{GHz})$	$\epsilon(\text{MHz})$
BSDSA		1.64	2.69	2.69	3.08
BTDA		1.62	2.62	2.74	3.03
ODPA		1.62	2.62	2.68	3.08
PMDA		1.62	2.62	2.63	2.93
6FDA		1.58	2.50	2.50	2.77

η_{ref} —参考折射率。

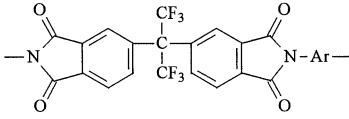
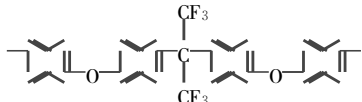
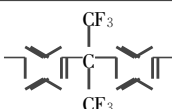
高自由体积与低介电常数的关系已多有报道^[31,32]。在聚合物中引入自由体积可降低每单元体积中可极化基团的数量,从而导致 ϵ_{atomic} 与 $\epsilon_{\text{dipolar}}$ 的降低。悬挂的基团、柔性桥键以及庞大的取代基都可限制分子链的堆砌密度,因此广泛用于增大 PI 分子链的自由体积,进而降低其介电常数。

虽然在 PI 中引入氟可以降低其介电常数,但不加选择的氟取代可能会产生负面的影响。Houghham 经研究发现,氟非对称性地取代氢,每个取代的环大约平均可使介电常数的大小增加 0.05,而对称性取代则不会增加介电常数。并且对称性氟取代基可通过降低电子极化度以及增大自由体积来降低介电常数^[33]。

6FDA 基 PI 的结构与介电常数的测试结果如表 4 所示。从表中可以看出 6FDA/4-BDAF 型 PI 由于在二酐与二胺部分都含有三氟甲基取代基,因此 PI 的介电常数最低。三氟甲基一方面增加了分子链的自由体积,另一方面氟原子大的电负性也使聚合物的电子极化度降低,这两方面的共同作用使 PI 具有较低的介电常数。从表中还可以看出,非对称性氟取代即使具有较高的氟含量,但未必会降低 PI 的介电常数。6FDA/DABTF 与 6FDA/DASP 分子结构中都含有不对称性氟取代,因而制品的介电常数相对较高,这可能是由于 C—F 键及 S—F 键具有大的偶极矩的缘故。这与 Houghham

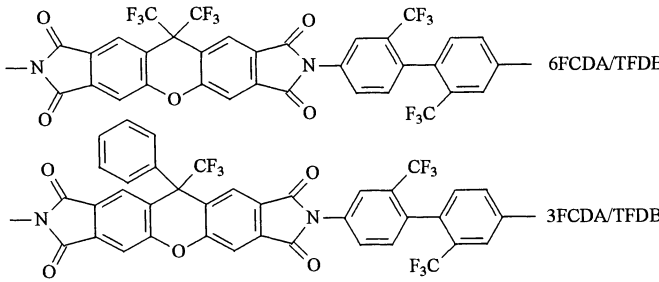
的研究结果是一致的。

表 4 6FDA 基 PI 的结构与介电常数

			
二胺	结构	$\epsilon(10\text{GHz})$	氟含量/%
DABTF		2.69	29
DASP		2.74	33
3-BDAF		2.68	25
3,3'-6F		2.63	31

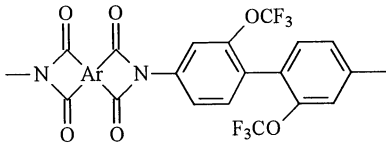
Auman 等人采用 6FCDA 和 3FCDA 与一系列芳香族二胺单体,如间苯二胺(MPD)、对苯二胺(PPD)、4,4'-二胺基二苯醚(4,4'-ODA)以及 3,4'-二胺基二苯醚(3,4'-ODA)等通过热亚胺化与溶液亚胺化两种路线制备了一系列含氟 PI 材料,其中 6FCDA 与 2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFDB)聚合得到的 PI 材料兼具低介电常数、低吸水率、低热膨胀系数、高耐热性的优点,是一种在微电子工业中有着广泛应用前景的材料,这类材料的结构与性质如表 5 所示^[34]。Auman 等人还系统研究了 2,2'-烷氧基-4,4'-二胺基联苯型 FPI 的结构与性能的关系。结果表明,这类材料具有优良的综合性能,如低介电常数、低热膨胀系数、低吸水率等。TFMOB 基 FPI 的性能如表 6 所示^[35]。

表 5 XFCDA/TFDB 型 FPI 的结构与性质

								
PI	氟含量 /%	断裂伸长率 /%	模量 /Gpa	CTE $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	介电常数 (1MHz)	T_d (空气)	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
6FCDA/TFDB	30.7	6	6.1	6	2.4	415	473	420
3FCDA/TFDB	22.8	8	5.0	13	2.7	419	484	—

T_d —热分解温度

表 6 TFMOB 型 FPI 的结构与性质

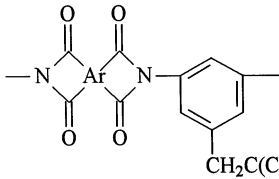


PI	氟含量 /%	断裂伸长率 /%	模量 /Gpa	CTE ×10 ⁻⁶ /℃	介电常数 (1MHz)	T _{5%} /℃	T _g /℃	吸水率 (85%RH)
6FDA/TFMOB	29.4	18	5.1	10	2.8	491	375	0.8
3FDA/TFMOB	21.8	7	3.4	36	2.6	487	406	—
BPDA/TFMOB	18.7	39	4.4	37	2.7	606	384	0.6
PMDA/TFMOB	21.3	18	7.2	3	2.6	591	394	0.7

Auman 等人的研究还表明带有长含氟烷基侧链的含氟 PI 材料同样具有较低的介电常数及吸水率,但由于分子结构中含有庞大的侧基,因此材料的 CTE 值偏高,表 7 给出了 RfbMPD 基 PI 的结构与性能^[36]。

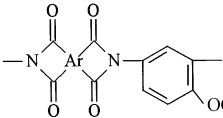
Ichino 等人为了降低 PI 的介电常数,合成了一系列带有长含氟烷氧基侧链的含氟 PI 材料。经研究发现,FPI 的介电常数随着分子结构中 F 含量的增加而逐渐下降,从 BTDA/7F 的 3.3 减小到 6FDA/20F 的 2.6。将 F 含量最高的 6FDA/20F 置于 25℃,70%湿度环境下,5d 后,其介电常数只增加了 0.1,表明材料具有优良的介电性能。但该材料在降低介电常数的同时,其热性能也随之下降,其玻璃化转变温度为 189℃,10%重量损失温度只有 455℃。这类材料的结构与性能如表 8 所示^[37]。

表 7 RfbMPD 基 PI 的结构与性能



PI	拉伸强度 /Mpa	断裂伸长率 /%	模量 /Gpa	CTE ×10 ⁻⁶ /℃	介电常数 (1MHz)	T _{5%} /℃	T _g /℃	吸水率 (85%RH)
6FDA/RfbMPD	72	6	1.7	86	2.7	472	257	0.5
6FCDA/RfbMPD	116	28	2.0	70	2.3	458	347	0.6
3FCDA/RfbMPD	115	25	1.9	67	2.5	465	394	1.1

表 8 侧链带有长含氟烷氧基链型 FPI 的结构与性能



X=F, n=3;7FMDA

X=F, n=6;13FMDA

X=F, n=7;15FMDA

X=H, n=10;20FMDA

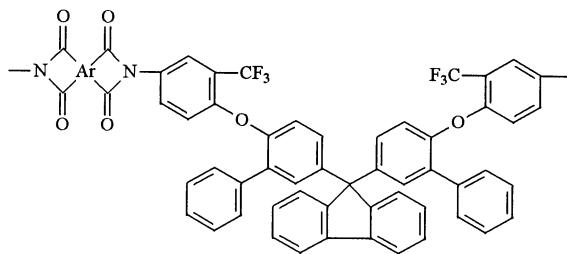
PI	氟含量 /%	介电常数 (1MHz)	T _d /℃	T _{5%} /℃	T _g /℃
6FDA/7F	34.6	2.9	411	487	266
6FDA/13F	41.8	2.7	398	461	228
6FDA/15F	43.6	2.6	395	459	226
6FDA/20F	47.2	2.6	392	455	189

Goto 等人研究了侧链带有茚结构的低介电常数 PI 材料,经研究发现,庞大的茚结构的引入在增加 PI 溶解性的同时,保持其热性能,而且材料的介电常数有明显的降低。这类材料的结构与性能如表 9 所示^[38]。

上述降低 PI 介电常数的方法主要是通过含氟基团来实现的,PI 的介电常数可从 3.0~3.5 降低到 2.3~2.9。但若若要得到具有更低介电常数的 PI,目前可行的方法一般是将空气(介电常数=1)引入到 PI 的分子结构中,即制备 PI“纳米泡沫”。通过一般方法制得的泡沫孔径太大,分布不均匀,气泡之间易发生互联,因此无法应用到

微电子工业。IBM Almaden 研究中心的 Herdrick 及其合作者于 90 年代初通过合成微相分离的聚酰亚胺-脂肪链共聚物再经高温处理使热不稳定的脂肪链热解制备聚酰亚胺纳米泡沫。用来制备聚酰亚胺纳米泡沫材料的微相分离共聚物是由热稳定的聚酰亚胺链段和热不稳定的齐聚物链段组成。后者通常是聚环氧丙烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚己内酯等。为得到 PI 纳米泡沫材料,对热不稳定齐聚物的要求是:(1)分子量大小适中,其溶解度参数与聚酰亚胺相差较大,以保证形成纳米级的微相分离;(2)热分解温度适中,太低则不能保证溶剂的挥发和酰亚胺化的完成;太高则会导致泡沫塌陷,其分解温度最好低于所用 PI 的玻璃化转变温度;(3)热分解应可定量控制,并能分解为小分子,从而易于从 PI 基体中逸出^[39]。图 10 给出了 PI 纳米泡沫的形成过程。表 10 列出了文献中关于 PI 纳米泡沫的介电常数。从表中可以看出,形成纳米泡沫后,PI 材料的介电常数有了较大幅度的降低。特别是 6FDA/6FDA_m 纳米泡沫的介电常数在 2.0 左右,已经基本可以满足目前微电子工业对 PI 材料介电性能的要求,其结构如图 11 所示。

表 9 含有茚结构的 FPI 的结构与性能



Ar	介电常数 (1MHz)	$T_{5\%}$ /°C	T_g /°C
PMDA	2.69	500	290
6FDA	2.46	538	269

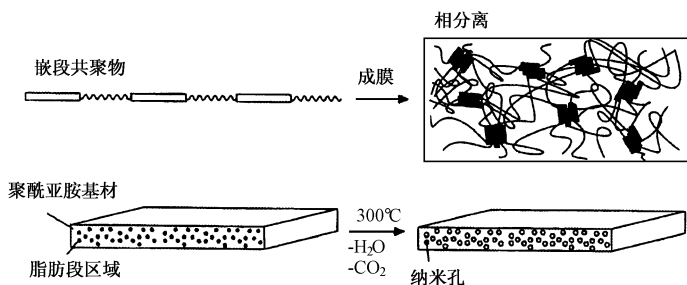


图 10 PI 纳米泡沫的形成过程

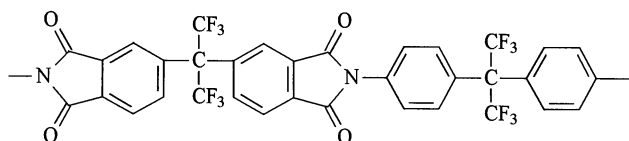


图 11 6FDA/6FDA_m 的化学结构

表 10 聚酰亚胺纳米泡沫的介电常数

PI 纳米泡沫	孔隙率/%	孔径/nm	介电常数		吸水率/%
			泡 沫	均聚物	
PMDA/4-BDAF	23	<100	2.4	2.8	—
PMDA/3FDA	27	<100	2.3	2.7	—
6FDA/6FDA _m	19	<100	2.0	2.3	—
PMDA/3FDA _m	18	—	2.35	—	2.8
6FXDA/6FDA _m	14	—	2.25	—	2.7

5 结 束 语

作为一类具有高技术含量、高附加值的电子化学品，含氟聚酰亚胺材料所蕴藏的经济与社会价值是难以估量的。国外许多研究机构和从事微电子产业的制造商都对这方面的研究投入了大量的人力、物力与财力。我国在这方面的研究也取得了一定的成绩，但为了适应在电子化学品领域内越来越激烈的竞争，我们还有很长的一段路要走，研制开发低成本、高技术含量的含氟聚酰亚胺材料势在必行。“十五”期间，国家专门设立了微电子配套材料专项，相信在不久的将来会取得更大的成果。

参 考 文 献：

[1] 毕克允·微电子技术—信息装备的精灵，北京：国防工业出版社，2000.

[2] 闻芹堂·我国电子化学品的现状和发展前景，中国化工信息网，www·cheminfo·gov·cn·

[3] 杨士勇·半导体技术，1998，23(6)，41~45.

[4] 孙忠贤·电子化学品·北京：化学工业出版社，2001，67.

[5] Maier G·Prog Polym Sci，2001，26，6.

[6] Wang C S，Yang R W·J Appl Poly Sci，1997，66，609~617.

[7] Feiring A E，Auman B C，Wonchoba E R·Macromolecules，1993，26，2779~2784.

[8] Husk G R，Cassidy P E，Gebert K L·Macromolecules，1988，21，1234~1238.

[9] Misra A C，Tesoro G，Hougham G，Pendharker S M·Polymer，1992，33(5)，10781~1082.

[10] 禹忠，汪敏强，姚熹·化学通报，2001，1，5~10.

[11] Ando S，Matsuura T，Sasaki S·Macromolecules，1994，27，1117.

[12] Ando S，Matsuura，Sasaki S·Chemtech，1994，24，20.

[13] Yu D，Gharavi A·Macromolecules，1995，28，784~786.

[14] 樊邦隶·化工新型材料，1992，2，5.

[15] 孙忠贤·电子化学品，北京：化学工业出版社，2001，115.

[16] 液晶显示器件术语，国家标准 GB6250—86.

[17] 日本学术振兴会第 142 委员会编，黄锡珉，等译·液晶器件手册·北京：海洋出版社，1992，261.

[18] 日本学术振兴会第 142 委员会编，黄锡珉，等译·液晶器件手册·北京：海洋出版社，1992，563.

[19] Li F M，Kim K H，Savitski E P，et al·Polymer，1997，38(13)，3223.

[20] 佐藤成德(松下电器株式会社)·日本专利公开特许公报，平 4-109222.

[21] Seo D S，Araya K，Yoshida N·Jpn J Appl Phys，1995，34，L503.

[22] Ishibashi S，Hirayama M，Matsuura T·Mol Cryst Liq Cryst，1993，225，99.

- [23] Auman B C, Bohm E, Fiebranz B. US Patent, 5759442, 1998.
- [24] Auman B C, Delaware N. European Patent, 758000, 1996.
- [25] Bohm E, Osabe A, Auman B C, et al. US Patent, 6067139, 2000.
- [26] 仁平贵康, 宫本祐夫, 远藤秀幸, 阿部丰彦. 中国专利, CN1116230, 1996.
- [27] Masayuki K, Tsukasa T, Keiichi Y, et al. European Patent, 789046, 1997.
- [28] Liu J G, Li Z X, Wu J T, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40, 1583~1593.
- [29] Maier G, Banerjee S, Haubmann J, et al. High Perform Polym, 2001, 13, s107~s115.
- [30] Simpson J O, St. Clair A K. Thin Solid Films, 1997, 308—309, 480~485.
- [31] Hougham G, Tesoro G, Viehbeck A. Macromolecules, 1996, 29, 3453~3456.
- [32] Eftekhari A, St. Clair A K, Stoakley D M, et al. J Polym Mater Sci Eng, 1992, 66, 279.
- [33] Hougham G, Tesoro G, Viehbeck A, et al. Macromolecules, 1994, 27, 5964.
- [34] Trofimenko S, Auman B C. Macromolecules, 1994, 27(5), 1136~1146.
- [35] Feiring A E, Auman B C, Wonchoba E R. Polym Prepr, 1993, 34(1), 393~394.
- [36] Auman B C, Higley D P, Sexherer K V. Polym Prepr, 1993, 34(1), 389~390.
- [37] Ichino T, Sasaki S, Matsuura T, Nishi S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1990, 28, 323.
- [38] Goto K, Kakuta M, Inoue Y, et al. J Photopolym Sci Tech, 2000, 13(2), 313~316.
- [39] Hedrick J L, Labadie J W, Russell T P, et al. Polymer, 1993, 34, 4717~4726.

Fluorinated Polyimides and the Applications in Microelectronics Industry

II. Application of Fluorinated Polyimides in Microelectronics Industry

LIU Jin-gang¹, HE Min-hui¹, WANG Li-fang², YANG Hai-xia², LI Yan-feng², FAN Lin¹, YANG Shi-yong¹

(1. Institute of Chemistry, State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Beijing 100080, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou, 730000, China)

Abstract: In the article, the latest research and application development of fluorinated polyimides have been summarized. Fluorinated polyimides have been widely used in many high technical fields for the excellent thermal properties, electrical properties and mechanical properties. In recent years, with the development of microelectronics industry, fluorinated polyimides are gaining increasing attention in passivation and packaging applications. The applications of fluorinated polyimides in electro-optic and liquid crystal display (LCD) and low dielectric constant materials fields, especially the corresponding works of institute of chemistry were discussed in detail. In order to meet the stringent needs of microelectronics industry on materials, the functional fluorinated polyimides must be researched and developed.

Key words: Fluorinated polyimides; Microelectronic; LCD; Low dielectric constant