

高温热处理对聚酰亚胺前驱体凝胶膜性能的影响

Effect of High Temperature Treatment on Properties of Sol Film for Polyimide Precursor

俞娟, 蒋远媛, 王晓东, 黄培

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

YU Juan, JIANG Yuan-yuan, WANG Xiao-dong, HUANG Pei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering,
Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

摘要: 考察不同温度处理的聚酰亚胺前驱体凝胶膜的热稳定性和力学性能, 以及不同升温速率对薄膜亚胺化程度的影响。结果表明: 随着升温速率的增大, 薄膜的亚胺化程度略有下降, 但随着处理温度的升高, 其热稳定性和力学性能都有明显的提高, 拉伸强度、弹性模量增大到 107MPa 和 2770MPa。

关键词: 高温热处理; 聚酰亚胺薄膜; 亚胺化; 热稳定性; 力学性能

中图分类号: TQ323.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)08-0080-04

Abstract: The thermal stability and mechanical properties of sol film for polyimide precursor with different temperature treatment, and the effect of heating rate on degree of imidization was investigated. The results showed that the imidization degree of films decreased slightly with increase of heating rate, but the thermal stability and mechanical property obviously improved with increase of temperature, the tensile strength and elastic modulus increased to 107MPa and 2770MPa respectively.

Key words: high temperature treatment; polyimide film; imidization; thermal stability; mechanical property

随着电子产品向轻、薄、小、高密度化方向发展, 用于挠性覆铜板(Flexible Copper-Clad Laminate, FCCL)的挠性覆铜板用聚酰亚胺薄膜(Polyimide, PI)的用量逐年递增。该种 PI 不仅要求具备普通聚酰亚胺具有的耐热性能好, 化学稳定性好等特点, 还要求薄膜具有更高强度、模量、低热膨胀性及好的加工性能^[1-3]。这些要求不仅与分子结构有关, 而且与生产工艺条件密切相关。目前工业生产 PI 薄膜的主要加工工艺是用流延法, 即聚酰胺酸(Polyamide Acid, PAA)流延到光滑的基材表面, 再脱溶剂和高温热亚胺化^[4]。其中, 热亚胺化的工艺条件比较简单, 但是对 PI 薄膜的性能有很大的影响^[5], 若亚胺化不当, 薄膜会发生降解和裂纹的现象, 致使薄膜的性能下降^[6]。

近年来, 人们对 PI 薄膜的研究主要集中在薄膜改性、环化动力学等方面, 而关于高温热处理对薄膜性能影响的报道较少。因此, 本工作考察了聚酰亚胺前驱体凝胶膜在完全环化前后的热处理对薄膜热稳定性和力学性能的影响, 以及升温速率对薄膜两面亚胺化程度的影响, 这将对高强度和高热稳定性 PI 薄膜的工业生产提供一定的借鉴作用。

1 实验

1.1 实验原料

聚酰亚胺前驱体凝胶膜: (20±3) μm, 自制; 聚酰胺酸溶液经过 180℃ 低温脱水而成。

1.2 凝胶膜的高温热处理

1.2.1 恒温热处理

将凝胶膜以 3℃/min 从 30℃ 分别升至 200, 250, 280, 300, 330℃, 并各自终点温度恒温 1h, 制得的薄膜分别记为 PF1, PF2, PF3, PF4, PF5。

1.2.2 连续升温热处理

将凝胶膜分别以 2, 3, 5, 6, 8℃/min 从 30℃ 升至 280℃。

1.3 薄膜性能表征

采用 BRUKER Tensor 27 傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(ATR)测定薄膜的傅里叶变换红外光谱(FTIR); 采用 Diamond 系列静态热机械分析仪(TMA)测定薄膜的热膨胀系数(CTE), 50~250℃, 升温速率为 10℃/min, 载荷为 50mN; CTE 取 50~200℃ 平均值; 采用 NETZSCH DSC204 型差示扫描量

热仪(DSC)测定薄膜的玻璃化转变温度(T_g), N_2 保护, 升温速率为 $10^\circ C/min$; 采用 STA 409 PC 同步热分析仪测定薄膜的热分解温度; 采用 CMT 4204 微机控制电子万能试验机, 按国标 GB/T 1040-92 测定薄膜的拉伸性能。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

2.1.1 恒温热处理后的红外光谱图

图 1 是凝胶膜(sol film)在 $280^\circ C$ 恒温处理前后的红外谱图。从图 1 可见, 经过高温处理后, 酰亚胺环的特征吸收峰, 包括分别位于 $1778, 1719 cm^{-1}$ 附近的羰基不对称与对称伸缩振动峰, $1364 cm^{-1}$ 的 C-N 峰, 均可以在谱图中准确地加以指正, 而且 $723 cm^{-1}$ 亚胺环峰增强, 此外 $1550 cm^{-1}$ 处的酰胺酸 CO-NH 的伸缩振动特征峰和 $1709 cm^{-1}$ 处的 C=O 伸展振动峰已完全消失, 这与文献[7]中给定的值是相吻合的, 表明经过高温处理后, 聚酰亚胺薄膜样品亚胺化完全。

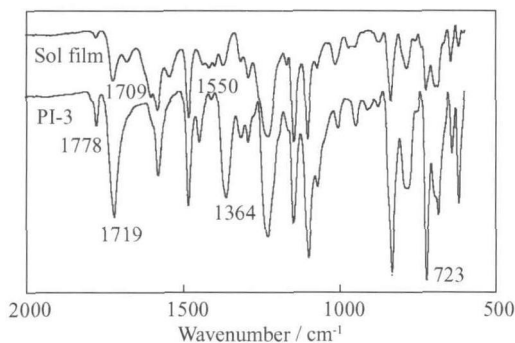


图 1 高温热处理前后薄膜的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of film before and after high temperature treatment

2.1.2 不同升温速率对薄膜热环化程度的影响

根据 Beer-Lambert^[8] 法则, 由所测的酰亚胺基团特征峰的吸收强度可用于亚胺化程度(α)的定量, 同时为了保证整个亚胺化过程中数据的可比性, C-N 吸收峰面积须经过苯环吸收峰加以校正, 尽可能消除聚合物随温度时间发生的物理性质的变化。相对亚胺化程度由式(1)计算:

$$\alpha = \left(\frac{A_{1375/1500}}{A_{1375/1500}} \right) / \left(\frac{A_{1375/1500}}{A_{1375/1500}} \right) \quad (1)$$

式中: $(A_{1375/1500})$ 为时刻 C-N 吸收峰面积与苯环吸收峰面积的比值; $(A_{1375/1500})$ 为完全亚胺化上述两吸收峰面积的比值。

图 2 为不同升温速率的连续升温热处理后聚合物的两面亚胺化程度的变化。由图 2 可见, 随着升温速

率的提高, 薄膜的亚胺化程度略有下降。根据对反应动力学的解释, 有人认为^[9], 在亚胺化中, 随着酰亚胺成分的增多, 分子链的刚性不断地增加, 酰胺酸基团的迁移能力降低, 导致亚胺化的速率常数趋于降低, 同时, 聚酰胺酸薄膜中残存的少量溶剂有助于酰胺酸基团向易于环化的构象转变, 即具有催化效应。随着升温速率的提高, 亚胺化过程中脱除溶剂的速率越大, 则在亚胺化相同时间内, 聚酰胺酸薄膜中残存的溶剂越少, 则亚胺化的速率越小, 亚胺化越不完全。

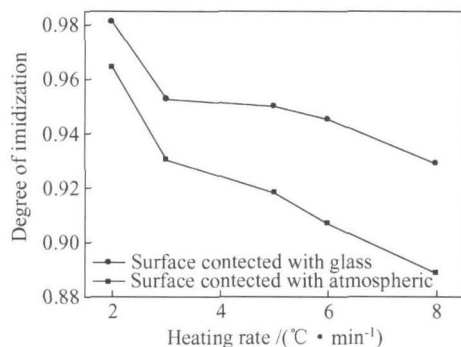


图 2 亚胺化程度与升温速率的关系图

Fig. 2 Degree of imidization versus heating rate

聚酰胺酸在经过 $180^\circ C$ 预处理后, PAA 分子链断裂成酞端基和胺端基, 而空气面生成胺端基较玻璃面的更易被空气氧化, 被氧化的部分胺端基无法再与酞端基重新链合而获得高分子量的聚酰亚胺, 因而, 与玻璃面的凝胶膜相比, 空气面的凝胶膜亚胺化程度较小。

2.2 热稳定性能分析

2.2.1 恒温热处理对薄膜热膨胀系数(CTE)的影响

为了避免 FCCL 中的薄膜和铜箔在经历制造与使用过程中的多次热循环后出现不匹配, 影响产品性能, PI 薄膜必须具有与铜箔相近的低热膨胀系数。对于同一种化学结构的 PI 薄膜来说, 热处理工艺条件对薄膜的热膨胀性能有很大影响。

图 3 是聚酰亚胺前驱体凝胶膜经过不同温度热处理后 CTE 的变化曲线。可见, 随着热处理温度的升高, 薄膜的 CTE 逐渐降低。热处理温度低于 $280^\circ C$ 时薄膜的 CTE 下降趋势较大, 温度高于 $280^\circ C$ 时薄膜的 CTE 下降幅度降低。在各向同性的高聚物中, 分子链是杂乱取向的, 其 CTE 很大程度上取决于微弱的分子链间的相互作用。随着热处理温度的升高, 分子链间的相互作用变大, 堆积更加紧密, 分子链发生自由转动和伸展所需的能量变大, 表现为 CTE 变小^[10]。

2.2.2 不同的热处理温度对薄膜玻璃化转变温度(T_g)的影响

图 4 为经过不同高温热处理后的薄膜的 DSC 曲

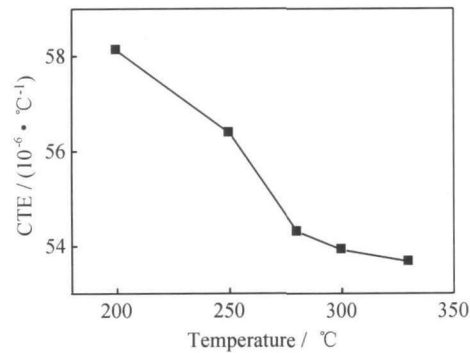


图 3 随着处理温度变化的薄膜的 CTE

Fig. 3 CTE curve of film with treating temperature

线。由图 4 可见,非晶态聚合物的 DSC 基线向吸收方向偏移。测试结果表明,经过 200, 250, 280, 300, 330 处理后的薄膜的 T_g 分别为 234.8, 267.8, 268.2, 270.1, 273.2。由此可见,随着处理温度的升高,薄膜的 T_g 略有增大。

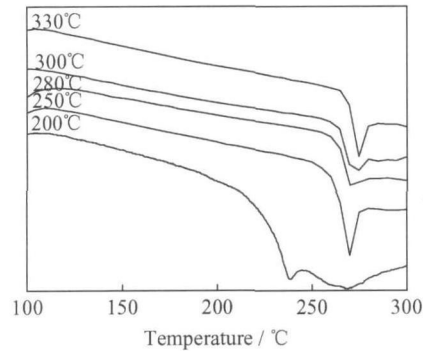


图 4 经过不同固化温度处理后的薄膜的 DSC 曲线

Fig. 4 Differential scanning calorimetric curves of the films after curing at different high temperatures

高聚物的玻璃化转变温度受很多因素的影响,减弱高分子链柔性或增加分子间作用力,如引入刚性基团或极性基团,交联和结晶都可使 T_g 增大。

由自由体积理论可知^[11],液体或固体物质,其体积由两部分组成:一部分是被分子占据的体积;另一部分是未被占据的自由体积。后者以孔穴的形式分散于整个物质之中,正是由于自由体积的存在,分子链才可能发生运动。随着处理温度的升高,分子链发生有序的排列,薄膜内的自由体积变小,相邻交联点之间的平均链长变小,分子链的活动受到约束的程度也增加,故需要更高的温度来使链段开始运动。

同时,在热亚胺化的过程中,聚酰胺酸环化的同时其分子链发生断裂、链合而出现重新排列的现象^[12]。175~ 200 前,聚合物的分子链趋于断裂成酞端基、胺端基链,之后,随着温度的进一步升高,酞端基、胺端基

趋于重新链合,使分子量增大^[13],根据 Flory-Fox^[14] 方程, $T_g = \frac{1}{\frac{1}{T_{g1}} + \frac{1}{T_{g2}} - \frac{1}{T_{g\infty}}}$, 可得出 T_g 增大。

2.2.3 恒温热处理对热分解温度(T_d)的影响

图 5 是经过不同温度处理的薄膜在氮气中的热失重曲线。可以看出,经过 280 以上温度处理的薄膜,在 300 之前都没有明显的质量损失,验证了聚酰胺酸亚胺化完全。

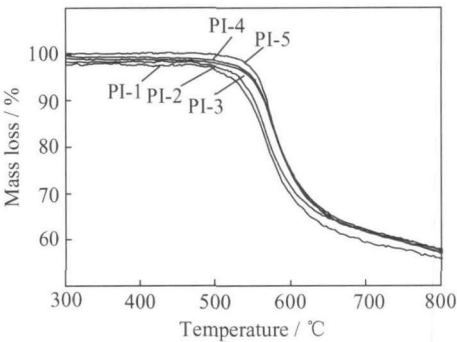


图 5 薄膜的热失重曲线

Fig. 5 The thermogravimetric analysis curves of films

表 1 给出了 PAA 膜经过高温处理后的 PI 膜在分解率分别为 5% (T_{d5}) 和 10% (T_{d10}) 时的分解温度。可以看出,随着热处理温度的升高,薄膜的热分解温度呈现上升的趋势。这主要是因为高温热处理使聚酰胺分子链的刚性增强,对其热运动起到了制约作用,在这过程中分子链断裂需要的能量有所增加,从而导致了上述结果。

表 1 聚酰亚胺薄膜热失重数据

Table 1 The thermogravimetric analysis of polyimide films

Sam ple	$T_{d5}/$	$T_{d10}/$
PI-1	529.4	552.0
PI-2	534.4	558.4
PI-3	538.5	560.0
PI-4	549.4	561.6
PI-5	559.5	569.5

2.3 薄膜力学性能

高聚物的力学性能与分子链的强度,即分子链对外力的相应存在一定关系。而分子链的强度与其化学结构、二次结构、材料的物理形态以及外力条件密切相关。在相同的化学结构和测试条件下,分子链的强度与分子链的形态和排列有关^[15]。

表 2 为经过不同温度热处理后 PI 薄膜的力学性能。可以看出,随着热处理的温度升高,PI 薄膜的拉伸强度和弹性模量显示出先增大后趋于稳定的趋势,而断裂伸长率则表现出先增大后下降的趋势。经过

280 处理的薄膜具有最佳的力学性能。薄膜经过 200、250 处理后,未能完全脱除溶剂,同时由于处理温度比较低,分子链的活动较弱,没有发生有序的排列和聚集,分子链的强度较弱,表现为力学性能较低。当高温热处理温度为 280 时,PI 薄膜内的溶剂完全脱除,环化完全,同时处理温度的升高,PI 分子链的活动增强,薄膜内发生了分子的有序排列以及堆积,分子内的化学键和分子链之间的强度变大,从而使得 PI 薄膜的拉伸强度增大。高聚物的弹性模量与分子链的刚性有关^[11]。所以随着温度的升高,薄膜内的分子链发生了链增长反应^[16],随着链的增长,链间的缠结也越来越紧密,不容易散开,从而分子链就表现出比较大的刚性,表现为弹性模量增大。当达到一定的链长之后,分子链的刚性变化不显著,弹性模量也趋于稳定。

表 2 高温热处理后 PI 薄膜的力学性能

Table 2 The mechanical properties of PI film after high temperature treatment

Sample	Tensile	Elastic	Elongation
	strength/MPa	modulus/MPa	at break/%
PI-1	99.31	2648.7	5.69
PI-2	103.1	2713.2	6.50
PI-3	105.9	2770.3	7.69
PI-4	106.1	2763.4	7.23
PI-5	107.8	2765.3	6.99

3 结论

(1)通过 FTIR 对薄膜进行基团分析,结果表明,聚酰亚胺前驱体凝胶膜经过 280 热处理后,已完全环化,得到 PI 薄膜。

(2)随着升温速率的增大,薄膜的亚胺化程度略有下降。

(3)随着热处理温度的升高,薄膜的热膨胀系数 CTE 呈现降低趋势,而薄膜的玻璃化温度和热分解温度则表现出升高趋势,表明薄膜的热稳定性有很大的提高。

(4)热处理温度的升高使得聚酰亚胺薄膜的断裂伸长率先上升后下降,但是拉伸强度和弹性模量得到一定的提高。

参考文献

[1] SMITH C H. Insulation for metallic glasses in pulse power system[J]. IEEE Transaction on Electron Devices, 1991, 38(4): 750- 757.

[2] YU J, REE M, SHIN J, et al. Miscibility of polyimide with polymeric primer and its influence on adhesion of polyimide to the primed copper metal: effect of precursor origin[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1999, 37: 2806 - 2814.

[3] JUNGOK BAEK, SUNJOO PARK, HUIJIN GONG, et al. Polyurethane modified epoxy adhesives for the application to FCCL[J]. Macromol Symp, 2007, 249- 250(1): 654- 659.

[4] TOSHIO OGAWA, SHIGENORI BABA, YUICHIRO FUJII. Improvement of bond strength of BPDA-PDA-type polyimide film by corona discharge treatment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100: 3403- 3408.

[5] FEGER C, KHOJASTEH M M, GRATH MC J E. Polyimides, materials, chemistry and characterization [M]. New York: Elsevier, 1988. 363- 369.

[6] BEYNEN E, ROGGEN J, VANHOOF R, et al. High rate single substrate polymer etching for multi-chip modules(MCM) and off-chip interconnect applications [J]. Microelectronic Engineering, 1992, 17(1- 4): 341- 344.

[7] YONGSOK SEO, SANG MOOK LEE, DONG YOUNG KIM, et al. Kinetic study of imidization of a poly(ester amic acid) by FT-Raman spectroscopy[J]. Macromolecules, 2005, 21(5): 149- 155.

[8] 丁孟贤,何天白.聚酰亚胺新型材料[M].北京:科学出版社,1998.18- 20.

[9] KREUZ JA, ENDREY A L, GAY F P, et al. Studies of thermal cyclizations of polyamic acids and tertiary amine salts[J]. J Polym Sci Part A-1, 1966, 4(10): 2607- 2616.

[10] BRUCE A REINHARDT, FRED E ARNOLD. High-temperature reactive thermoplastic aromatic polyimides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26: 2679- 2691.

[11] 焦健,雷渭媛.高聚物结构、性能与测试[M].北京:材料科学与工程出版中心,2003.

[12] 程茹,黄培,时钧. PA 封端对 ODA/ODA 聚酰亚胺薄膜热稳定性的影响[J]. 材料工程,2006, (7): 7- 10.

[13] 黄培,耿洪斌,程茹,等. 长链聚酰胺酸的热环化动力学[J]. 高分子学报, 2004, (2): 256- 262.

[14] 来育梅,程茹,王晓东,等. 热塑性聚酰亚胺热转变行为研究[J]. 材料工程, 2006, (9): 6- 13.

[15] 程茹,朱梦冰,孙琳,等. 高温热处理对聚酰亚胺薄膜性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2007, 24(1): 40- 42.

[16] 耿洪斌,黄培,时钧. 聚酰胺酸在不同热处理过程中的热环化[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 192- 200.

收稿日期: 2009-01-06; 修订日期: 2009-05-08
作者简介: 俞娟(1985),女,硕士研究生.主要从事功能材料的合成及应用研究.联系地址:南京市鼓楼区新模范马路5号南京工业大学化学化工学院黄培教授转(210009),E-mail: phuang@njut.edu.cn