

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ И ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК–ПОЛИМЕР НА ИХ ОСНОВЕ

© Д. А. Чигирев¹, М. Н. Большаков², Г. К. Лебедева², А. Ю. Марфичев²,
Ю. В. Шагайко³, Л. И. Рудая^{3*}, И. М. Соколова¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина),

197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5

² Институт высокомолекулярных соединений РАН,

199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31

³ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

* E-mail: 9241890@mail.ru

Поступила в Редакцию 31 января 2019 г.

После доработки 28 сентября 2019 г.

Принята к публикации 3 декабря 2019 г.

Синтезированы однотипные по структуре поли(амидо-о-гидроксиамиды) на основе 5,5-метиленис(2-аминофенола) с тетраметилсилоксановым и гетероароматическими (бензоксазольным и бензотиазольным) фрагментами, которые включены во второй аминный компонент или образуются в результате полигетероциклизации соответствующих форполимеров. Проанализировано влияние введенных в базовый поли(о-гидроксиамид) модифицирующих фрагментов на термостойкость порошков, пленок, а также пленок светочувствительных композиций на основе синтезированных полимеров с нафтохинондиазидным компонентом. Определены электрофизические параметры пленок полимеров и пленочных композитов с нанодисперсным сегнетоэлектрическим наполнителем — цирконатом-титанатом свинца марки ЦТСНВ-1, полученных на базе модифицированных полимерных связующих. Введение в полимерное связующее 20 мол% серосодержащих фрагментов обеспечивает повышение термостойкости на 50–65° для всех типов пленок, при этом модифицирование полимерной матрицы не приводит к росту уровня диэлектрических потерь композитных покрытий.

Ключевые слова: поли(о-гидроксиамид); поли(бензоксазол); поли(бензотиазол); нанокompозит; сегнетоэлектрик; термостабильность; диэлектрическая проницаемость; тангенс угла диэлектрических потерь

DOI: 10.31857/S004446182002005X

Поиск и изучение свойств новых полимерных композитов с сегнетоэлектрическими наполнителями остается актуальным из-за востребованности этих материалов в таких областях техники, как радио-, опто-, акустоэлектроника, нелинейная оптика [1–4].

При создании пленочных конденсаторных структур основной задачей разработчиков является получение термостойкого композитного (сегнетоэлектрик/полимер) пленочного диэлектрика с повышенными значениями диэлектрической проницаемости и

электрической прочности и пониженным значением тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). В зависимости от технологии получения и концентрации сегнетоэлектрического наполнителя достигнутые значения диэлектрической проницаемости ϵ' в композитах сегнетоэлектрик/полимер находятся в пределах 40–200, $\text{tg}\delta$ — 0.04–0.08, причем уровень загрузки наполнителем не превышает 30 об% [5–10]. Увеличение степени загрузки композита сегнетоэлектрическим наполнителем до 40–45 об% позволяет повысить зна-

чение ϵ' до 430, но при этом $\text{tg}\delta$ ожидаемо возрастает до значений 0.1 и выше. Таким образом, существует противоречие между желанием повысить уровень ϵ' за счет повышения степени загрузки наполнителем и соответствующим ростом потерь в диэлектрическом композите.

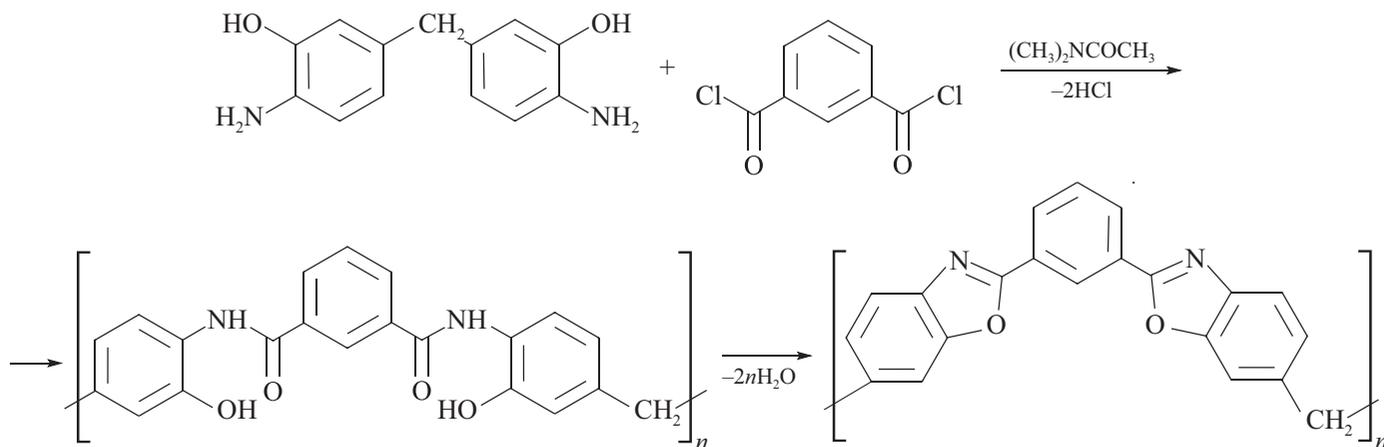
Один из путей снижения диэлектрических потерь в композите сегнетоэлектрик/полимер — использование полимерной диэлектрической матрицы с высокими электроизоляционными свойствами: низкой диэлектрической проницаемостью и низкими диэлектрическими потерями, например полиаминокислоты (ПАК) или поли(*o*-гидроксиамида) (ПОА), причем ПОА предпочтителен из-за меньшей склонности к гидролизу [11–14].

Важным технологическим ресурсом является возможность варьировать в достаточно широких пределах параметры и функциональное назначение создаваемых гетерофазных нанокомпозитов путем изменения строения и свойств полимерной матрицы. Именно полимерная матрица ответственна за термостойкость композитного покрытия, уровень адгезии к

подложкам различной химической природы, а также за формирование интерфейса полимерная матрица–зерно наполнителя.

Данное исследование является продолжением работ по модификации базовой полимерной матрицы ПОА (I) [15] и посвящено синтезу однотипных по структуре поли(*o*-гидроксиамидов) и поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) и комплексному изучению свойств полимерных матриц и композитов полимер/сегнетоэлектрик на их основе.

ПОА (I) — продукт поликонденсации 5,5-метилен-бис(2-аминофенола) с изофталойлдихлоридом (ИФХ) [16] после термической обработки, в ходе которой протекает химическая реакция циклодегидратации с образованием высокогидрофобного поли(бензоксазола) (ПБО), характеризующегося термостойкостью до 400°C, высокой химической стойкостью и низкой влагоемкостью. Это предопределило его использование в качестве защитных слоев в различных многоуровневых электронных схемах [17], датчиках влажности и других электронных приборах.



Дальнейшее продвижение этой разработки в технологическую практику потребовало поиска полимерных связующих, обладающих повышенными по сравнению с ПОА (I) адгезионными параметрами к подложкам различной химической природы и более высокой термостойкостью.

Цель данной работы — синтез и исследование ряда новых полимеров — поли(амидо-*o*-гидроксиамидов), полученных модификацией базового ПОА (I) введением в макромолекулу кремний- и серосодержащих фрагментов; создание на их основе светочувствительных композиций; диэлектрических композитов сегнетоэлектрик/полимер; анализ влияния

состава полимерной матрицы на свойства сформированных пленок (термостойкость, адгезию и электрофизические параметры).

Наличие в молекуле полимера фрагментов $-(\text{CH}_3)_2\text{-SiOSi-(CH}_3)_2-$ должно было обеспечить повышенную адгезию к кремнийсодержащим подложкам, а бензотиазольные циклы, образующиеся в результате термической циклодегидратации *o*-меркаптоамидов, — более высокую термостойкость по сравнению с ПОА (I) [18].

Одним из важнейших условий при получении сополимеров являлся выбор соотношения вводимых в реакцию диаминов. В макромолекулах должно содер-

жаться достаточное количество щелочерастворимых фрагментов с гидроксигруппами, что позволило бы создать на их основе светочувствительные композиции с нафтохинондиазидным компонентом — Posylux 2402, обеспечивающие формирование высокотермостойкого микрорельефа в пленках с помощью фотолитографических операций при щелочном проявлении.

Экспериментальная часть

Изофталондихлорид (ИФХ) фирмы Sigma-Aldrich, CAS 99-63-8 и 3,3'-(1,1,3,3-тетраметилдисиоксан-1,3-диил)бис(пропан-1-амин) использовались без предварительной очистки. 2-(Хлорметил)оксиран (ЭПХ) фирмы Sigma-Aldrich, 99%, CAS 106-89-8 перед использованием перегонялся. Posylux 2402 (ООО ФРАСТ-М, Москва) использовался без предварительной очистки.

Приборы и методы измерения. Инфракрасные спектры твердых веществ получали в таблетках KBr на спектрометре Shimadzu FTIR-8400 S в интервале 600–4000 см⁻¹. Спектры ¹H ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AC-400, внутренний стандарт — тетраметилсилан (ТМС). Химические сдвиги приведены в шкале δ относительно ТМС как внутреннего стандарта.

Измерения кинематических вязкостей полимеров выполняли в вискозиметре капиллярном стеклянном ВПЖ-1.

Для оценки термостойкости порошкообразных образцов синтезированных полимеров использовался метод термогравиметрического анализа (ТГА). ТГА образцов массой 10 мг проводили на установке совмещенного термического анализа DTG-60 (Shimadzu, Япония). Для испытаний были использованы открытые корундовые тигли, скорость нагрева образцов в самогенерируемой воздушной атмосфере 5 град·мин⁻¹. По результатам опыта определяли индексы термостойкости материалов τ₅ и τ₁₀ — температуры, по достижении которых происходит потеря 5 и 10% массы полимера после удаления из него остатков растворителей, низколетучих компонентов и воды за счет термической циклогидратации ПОА до ПБО и поли(*o*-меркаптоамида) (ПМА) до поли(бензтиазола) (ПБТ).

Синтез 5,5-метиленбис(2-аминофенола) осуществлялся конденсацией *o*-аминофенола с формалином в присутствии серной кислоты и сульфата натрия [19]. Серосодержащий диамин — 6-((2-аминобензо[*d*]тиазол-5-ил)метил)бензо[*d*]тиазол-2-амин был получен с использованием реакции роданирова-

ния 4,4'-дифенилметана в присутствии брома [20], 2,4-диаминобензотиол — восстановлением 2,4-динитрохлорбензола Na₂S·9H₂O по аналогии с [21]. Описанные соединения по данным методикам были получены впервые. Строение диаминов подтверждено данными ИК- (KBr) и ¹H ЯМР- (DMSO-*d*₆) спектроскопии. 5,5-Метиленбис(2-аминофенол): ν, см⁻¹: 3378.09, 3305.76 (NH₂), (OH), 3024.18 (CH_{Ar}), 2910.38, 2924.56 (CH₂), 1598.88 (NH₂), 1213.14 (OH); δ, м. д.: 3.49 (2H, CH₂), 4.29 (4H, 2NH₂), 6.36, 6.38, 6.47 (6H, C₆H₄), 8.85 (2H, OH). 6-((2-Аминобензо[*d*]тиазол-5-ил)метил)бензо[*d*]тиазол-2-амин: ν, см⁻¹: 3430 и 3376 (NH₂), 1621 (NH₂), 2932 (CH₂), 1535 (C=N); δ, м. д.: 3.92 (2H, CH₂), 7.06, 7.08 (2H, C₆H₄), 7.19, 7.21 (2H, C₆H₄), 7.35 (4H, 2NH₂), 7.45 (2H, C₆H₄). 2,4-Диаминобензотиол: ν, см⁻¹: 3461 и 3433 (NH₂), 1692 (NH₂); δ, м. д.: 4.02 (H, SH), 5.30 (4H, 2NH₂), 6.01, 6.07, 7.04 (3H, C₆H₃).

Синтез ПОА (I). 46 г 5,5-метиленбис(2-аминофенола) растворяли в 180 мл ДМАА, содержащего не более 0.035% влаги при комнатной температуре. Раствор охлаждали до -5±0°C и к охлажденному раствору при перемешивании добавляли раствор 40.6 г ИФХ в 30 мл ДМАА с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 40°C. После добавления всего количества ИФХ охлаждение снимали и реакционную массу выдерживали при комнатной температуре в течение 2 ч, затем снова охлаждали до -5±0°C и по каплям в течение 15–20 мин добавляли 31.5 мл свежеперегнанного ЭПХ, после чего перемешивали раствор при комнатной температуре в течение 60 мин. Сополимеры (II)–(IV) были получены по аналогии с ПОА (I) реакцией ИФХ со смесью диаминов, взятых в определенном мольном соотношении: 5,5-метиленбис(2-аминофенол):3,3'-(1,1,3,3-тетраметилдисиоксан-1,3-диил)бис(пропан-1-амин) = 3:2 (II), 5,5-метиленбис(2-аминофенол):6-((2-аминобензо[*d*]тиазол-5-ил)метил)бензо[*d*]тиазол-2-амин = 4:1 (III) и 5,5-метиленбис(2-аминофенол):2,4-диаминобензотиол = 4:1 (IV).

Получение образцов ПОА (I)–(IV) в виде порошков. 10 мл полученного реакционного раствора полимера разбавляли 20 мл ДМАА и прикапывали в 500 мл охлажденной до -5±0°C смеси изопропанол:хлороформ (1:5 по объему). Выпавший осадок отфильтровывали, двукратно промывали осадительной смесью, затем изопропанолом, ацетоном, сушили при 70°C 5 ч, затем при 40°C в вакуум-сушильном шкафу 3 ч. Выход 80–90%.

Приведенная вязкость (η, дл·г⁻¹) для полимера (I) составляла 0.89 (в 0.5%-ном растворе H₂SO₄), для

растворов сополимеров концентрацией $0.5 \text{ г} \cdot \text{дл}^{-1}$ в ДМАА: (II) — 0.359, (III) — 0.178, (IV) — 0.162.

Приготовление светочувствительных композиций (I)–(IV): Posylux 2402. Светочувствительные композиции на основе (I)–(IV) получали смешением реакционного раствора полимерного связующего с раствором Posylux 2402 в ДМАА при массовом соотношении компонентов 5 : 1 (исходя из массы сухого полимера).

Методика формирования микрофоторельефа в пленках фоторезистов. Формирование пленок на кремниевых подложках осуществляли методом центрифугирования с последующей сушкой в термостате при $95 \pm 5^\circ\text{C}$. Толщину покрытий после сушки определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Микрорельеф в пленках создавали методом фотолитографии с использованием установки экспонирования ЭМ 576 и последующим проявлением в водном растворе КОН. Концентрация раствора и время проявления скрытого изображения подбирались экспериментально для каждого фоторезиста. Время проявления пленок после экспонирования составляло: для фоторезиста основе полимера (I) — 45 с (0.3%-ный раствор КОН), (II) — 40 с (0.6%-ный), (III) — 25 с (0.45%-ный), (IV) — 2 мин (0.2%-ный). Термическая обработка пленок фоторезистов с рельефным изображением осуществлялась ступенчатым нагревом при температуре $150\text{--}350^\circ\text{C}$ (интервал подъема температуры 50° с выдержкой при каждой температуре 15 мин).

Методика создания пленочных композитов полимер/сегнетоэлектрик. Получение композита полимер/сегнетоэлектрик осуществлялось по технологии, описанной в [16, 22], за исключением операции ультразвукового диспергирования сегнетоэлектрического наполнителя в растворе полимера. В данной работе для получения более однородной суспензии крупные частицы сегнетоэлектрика предварительно осаждались в растворителе (ДМАА), после чего оставшаяся суспензия использовалась для формирования покрытий.

Подготовка образцов для проведения электрофизических исследований. Пленочные покрытия из полимеров (I)–(IV) и композитов на их основе формировались на двух типах подложек: Si–SiO₂–Pt и Al-фольга марки А99, ГОСТ 11069–2001, толщиной $80 \pm 5 \text{ мкм}$. Для формирования конденсаторных структур на пластинах монокристаллическо-

го кремния ориентации (100) на всю поверхность Si-подложки методом ионно-плазменного напыления наносили нижние платиновые электроды толщиной 80 нм. Использовалась установка ионно-плазменного распыления трехэлектродного типа, температура подложки при нанесении составляла 450°C . После формирования на поверхности подложки диэлектрического покрытия, его сушки и термообработки на него методом ионно-плазменного напыления через теневую маску наносили систему верхних электродов, размер верхних электродов варьировался от 1 до 6.75 мм^2 . Толщина верхних платиновых электродов составляла 100 нм. Для повышения степени загрузки при изготовлении композитного покрытия был выбран метод седиментации (осаждения) из суспензии сегнетоэлектрического нанодисперсного наполнителя в растворе полимера. Толщина композитных покрытий варьировалась в пределах 3–100 мкм.

Методика измерения электрофизических параметров. Исследование электрофизических свойств пленочных покрытий проводили путем измерения электрофизических параметров — емкости (С) и тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) сформированных конденсаторных структур на частоте 200 кГц при комнатной температуре.

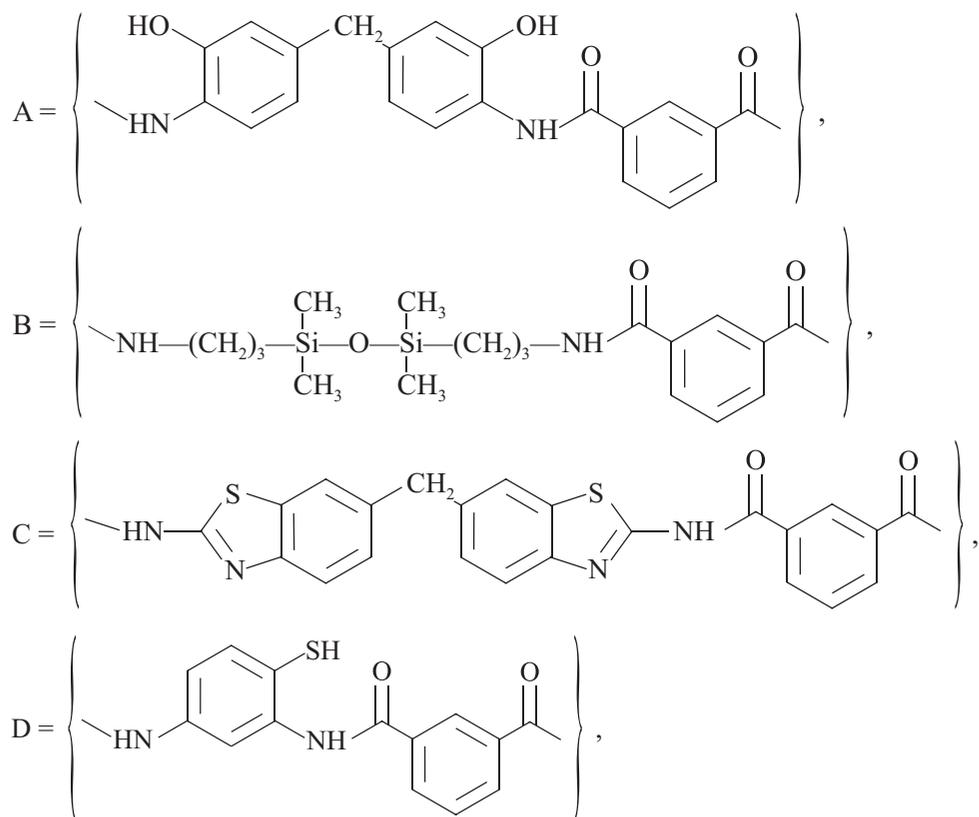
Термообработку нанесенных на подложки полимерных и композитных покрытий проводили на воздухе в муфельной печи СУОЛ-0.25.1/12.5-И1 в ступенчатом режиме: полимерных — от 150 до 350°C с шагом 50° и выдержкой 15 мин при каждой температуре; композитных — от 150 до 350°C с шагом 50° и выдержкой 30 мин при каждой температуре. Для контроля температуры печи использовалась термопара хромель–алюмель. Процесс термообработки покрытий состоял из следующих этапов: нагрев со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$, выдержка в течение заданного времени при заданной температуре и после завершения отжига медленное охлаждение образцов в остывающей печи.

Значения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь конденсаторных структур измеряли при комнатной температуре на частоте 200 кГц на LCR-метре E7-20.

Обсуждение результатов

Синтезированные полимеры могут быть изображены следующими формулами:

$$(I) = A_n; (II) = (A_m B_k)_n; (III) = (A_m C_k)_n; (IV) = (A_m D_k)_n,$$



$m = 0.6$ (II); 0.8 (III), (IV); $k = 1 - m$.

Соотношение фрагментов m/k в структуре сополимеров выбрано с учетом того, что формируемые пленки должны обладать хорошей адгезией к подложкам различного типа и обеспечивать формирование высокотермостойкого микрорельефа с помощью фотолитографических операций.

Ранее [23] была исследована адгезия пленок фоторезистов на основе кремнийсодержащих поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) с различным содержанием $-(\text{CH}_3)_2\text{-SiOSi-(CH}_3)_2-$ фрагментов к подложкам различной химической природы. Наиболее оптимальным вариантом по свойствам оказался сополимер ПОА-Si (II) с соотношением фрагментов $m:k = 0.6:0.4$.

В табл. 1 приведены данные по адгезии пленок фоторезистов на основе ПОА (I) и ПОА-Si (II), сформированных на различных подложках. Адгезия пленок фоторезистов оценивалась по числу отслоенных квадратов с микрорельефом на липкую ленту SP 3007 в соответствии со стандартом ISO 2409 (ГОСТ 31149–2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза).

Для фоторезиста на основе сополимера (II) практически не наблюдалось отслаивания фрагментов сформированного фоторельефа на липкую ленту на всех типах подложек, поэтому такой сополимер можно рекомендовать для создания микрорельефных

слоев как на перечисленных типах подложек, так и на кремниевых субстратах с металлической разводкой.

Исследованы термостойкость порошков, полученных путем высаживания синтезированных полимеров из реакционных лаков; пленок, сформированных из реакционных растворов полимеров (I)–(IV) на Si-подложках; пленок фоторезистов на их основе (рис. 1–3).

Наименьшая потеря массы при термообработке к началу деструкции наблюдается у сополимеров (II)–(IV) и наибольшая — у базового полимера (I) (рис. 1), что согласуется с содержанием звеньев, способных к циклодегидратации. Температуры τ_5 и τ_{10} , при которых происходят соответственно 5 и 10%-ные потери массы образца по отношению к массе образца полимера после удаления воды, растворителей и низколетучих компонентов, составляют для полимеров (I)–(IV) соответственно 366 и 385 (I), 327 и 360 (II), 397 и 437 (III), 406 и 450°C (IV). Более низкие значения этих температур для сополимера (II) можно связать с термической нестабильностью связи $-\text{Si}-\text{C}-$ [24]. Согласно [18] наличие бензотиазольных фрагментов должно повышать термостойкость сополимеров. Наши исследования подтвердили справедливость данного предположения. Наличие в базовой матрице (I) после циклодегидратации наряду с бензоксазольными звеньями даже 20% бензотиазольных фрагментов

Таблица 1

Адгезия пленок фоторезистов на основе ПОА (I) и ПОА-Si (II), сформированных на подложках различной химической природы

Полимерное связующее фоторезиста	Тип подложки	Количество отслоившихся квадратов сформированного в пленке фоторельефа*
(I)	Si	28/100
(I)	SiO ₂	46/100
(I)	Si ₃ N ₄	40/100
(I)	Al	5/100
(II)	Si	0/100
(II)	SiO ₂	0/100
(II)	Si ₃ N ₄	2/100
(II)	Al	5/100

* Проявитель для фоторезиста на основе полимерного связующего (I) — 0.3%-ный водный раствор КОН, на основе полимерного связующего (II) — 0.6%-ный водный раствор КОН.

приводит к повышению термостойкости образующихся полимеров на 50–65° [сополимеры (III), (IV)].

При ступенчатой термообработке до 250°С потери массы пленок, сформированных из реакционных растворов полимеров (I)–(IV), связаны с разрушением остающихся низкомолекулярных фракций, и они выше, чем для соответствующих порошкообразных образцов (рис. 1, 2). Полигетероциклизация ПОА и ПМА с образованием бензоксазольных и бензотиазольных циклов протекает при 300–350°С и сопровождается потерей ~20% массы. Наименьшая потеря массы наблюдается для сополимера (II), и этот результат, как и в порошкообразных образцах, согласуется с количеством звеньев, способных к циклодегидратации.

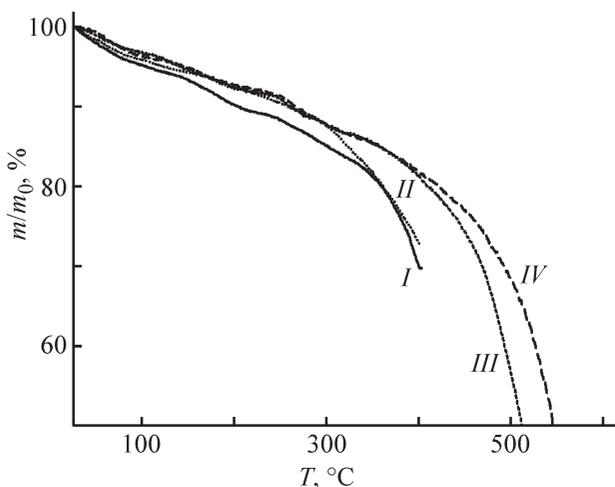


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа порошкообразных образцов ПОА (I)–(IV).

Следует отметить, что при термозадубливании полимерных пленок не происходило отслаивания пленок и в них не наблюдалось дефектов и трещин.

Данные по термостойкости свидетельствуют о том, что введение в молекулу базового полимера в качестве модифицирующих фрагментов 40% Si-содержащих звеньев [сополимер (II)] приводит к снижению термостойкости пленочных покрытий примерно на 30°, в то время как введение даже 20% серосодержащих фрагментов значительно ее повышает: термостабильность пленок (IV) на 40–60° выше.

Характерные особенности кривых и закономерности термодеструкции пленок фоторезистов подобны

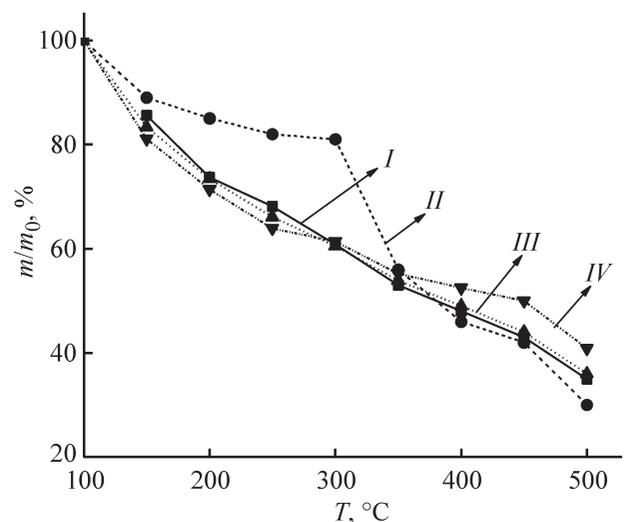


Рис. 2. Потеря массы пленок полимеров (I)–(IV), сформированных из реакционных растворов на Si-субстрате при ступенчатой термообработке до 500°С с шагом 50° и 15-минутной выдержкой при каждой температуре.

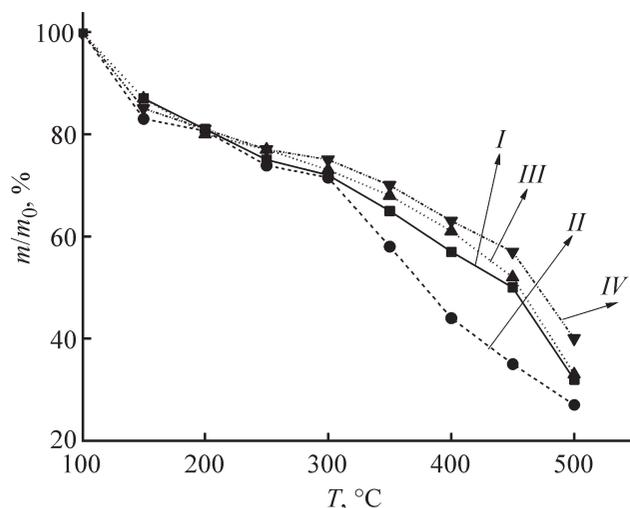


Рис. 3. Потеря массы пленок фоторезистов на основе полимеров (I)–(IV), сформированных на Si-субстрате при ступенчатой термообработке до 500°C с шагом 50° и 15-минутной выдержкой при каждой температуре.

потерям массы пленок, сформированных из реакционных полимерных растворов (рис. 3).

Результаты измерения электрофизических параметров полимерных и композитных покрытий приведены в табл. 2. Для всех полимерных матриц значения $\text{tg}\delta$ находились в интервале 0.01–0.03. Наименьшее значение $\text{tg}\delta$ наблюдалось для полимера (II). Модифицирование исходного полимера (I) бензотиазольными циклами практически не приводило к увеличению $\text{tg}\delta$, но для наиболее термостойкого сополимера (IV) величина ϵ' существенно превышала значение диэлектрической проницаемости для исходного полимера (I) (табл. 2). Такое повышение диэлектрической проницаемости можно связать с повышенной полярностью структуры сополимера

(IV), обусловленной несимметричностью строения полимерного звена, и в сочетании с термостойкостью 480°C позволяет рекомендовать этот сополимер как наиболее перспективный для использования в качестве полимерной матрицы диэлектрических композитов с повышенной диэлектрической проницаемостью.

Введение наполнителя ЦТСНВ-1 ожидается повышает как значение ϵ' , так и $\text{tg}\delta$. Достигнутые значения ϵ' в зависимости от степени загрузки сегнетоэлектрическим наполнителем находятся в пределах 10–185, а максимальные значения $\text{tg}\delta$ не превышают 0.1. Такое значение $\text{tg}\delta$ в композите на основе сополимера (IV) обусловлено скорее всего не параметрами полимерной матрицы, а увеличением степени загрузки композита сегнетоэлектрическим наполнителем.

Минимальное значение $\text{tg}\delta = 0.03$ наблюдалось для композитных покрытий на основе полимерной матрицы (III). Как было показано [22], в силу технологических особенностей формирования композитных покрытий с увеличением толщины покрытия ϵ растет, так как возрастает и степень загрузки композита сегнетоэлектрическим наполнителем. Соответствующие зависимости для состава ПОА (I)/ЦТСНВ-1 приведены в [22]. Максимальное значение $\epsilon = 185$ в экспериментальных образцах композитных покрытий соответствует степени загрузки сегнетоэлектрическим наполнителем не более 35 об%. Следует отметить, что структура формирующегося композитного покрытия, а следовательно, и диэлектрические параметры покрытия могут зависеть от материала и состояния поверхности использованной подложки. Однако в данном случае для покрытий равной толщины, полученных на подложках Si/Pt и Al-фольге, мы не наблюдали расхождений в значениях диэлектрических параметров, превышающих

Таблица 2

Диэлектрические параметры полимерных и композитных покрытий

Полимерное связующее/подложка	Наполнитель	ϵ'	$\text{tg}\delta$
(I)/Si/Pt	—	3.4	0.02
(II)/Si/Pt	—	3.5	0.01
(III)/Si/Pt	—	3.7	0.03
(IV)/Si/Pt	—	8.0	0.02
(I)/Si/Pt	ЦТСНВ-1	23–185*	0.04–0.08*
(II)/Si/Pt	ЦТСНВ-1	10.0	0.04
(III)/Al-фольга	ЦТСНВ-1	15.0	0.03
(IV)/Al-фольга	ЦТСНВ-1	38.0	0.1

*Данные для ряда образцов с различной толщиной покрытий, диапазон 3–15 мкм.

уровень погрешности определяемых параметров, которые составляли: для ϵ — $\pm 10\%$, для $\text{tg}\delta$ — ± 0.01 .

В [22] было показано, что композитные покрытия, включающие полимерную матрицу (I) и ЦТСНВ-1 в качестве наполнителя, характеризуются стабильностью ϵ' (температурной до 300°C и частотной до 10^7 Гц) и соответственно емкостью конденсаторных структур. Поскольку температурная стабильность ϵ' композита с керамическим сегнетоэлектрическим наполнителем в значительной мере обеспечивается характеристиками полимерной матрицы, благодаря росту термостойкости серосодержащих полимерных матриц до 480°C можно ожидать и расширения области термостабильности ϵ' сегнетоэлектрических композитов на их основе.

Электрофизические параметры, данные по термостабильности, способность к пленкообразованию, а также адгезионные характеристики позволяют рекомендовать полученные сополимеры (II)–(IV) для использования в многоуровневых интегральных схемах как в качестве высокотермостойких органических диэлектриков и защитных покрытий, так и в качестве перспективных полимерных связующих в композитных пленочных диэлектриках для термостабильных конденсаторных структур с высокой удельной емкостью и низкими потерями.

Выводы

1. Осуществлен синтез и проведено сравнительное исследование термостойкости и электрофизических параметров однотипных по структуре высокотермостойких поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) с тетраметилсилоксановыми и гетероароматическими (бензоксазольным и бензотиазольным) фрагментами, которые включены в один из аминных компонентов или образуются в результате полигетероциклизации форполимеров.

2. Показано, что введение в поли(*o*-гидроксиамид) тетраметилсилоксанового фрагмента значительно повышает адгезию сформированных из него пленок к Si-содержащим подложкам, но понижает термостойкость циклизованного полимера и его пленочных покрытий на (30 – 40°) по сравнению с базовым поли(бензоксазолом). Термостойкость серосодержащих циклизованных полимеров на 40 – 60° выше термостойкости поли(бензоксазола).

3. На основе полученных полимерных связующих созданы пленочные композиты полимер/сегнетоэлектрик ЦТСНВ-1 с повышенными значениями диэлектрической проницаемости. Показано, что исследованные варианты модифицирования полимер-

ной матрицы не приводят к росту уровня диэлектрических потерь в композитных пленках.

Благодарности

Авторы выражают благодарность кандидату физ.-мат. наук И. В. Гофману за помощь при проведении термогравиметрического анализа полимеров.

Финансирование работы

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (госзадания № 10.7608.2017/8.9 и № 3.3990.2017/4.6).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Чигирев Дмитрий Алексеевич, к.т.н., н.с., Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6657-0992>

Большаков Максим Николаевич, м.н.с., Институт высокомолекулярных соединений РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6921-9516>

Лебедева Галина Константиновна, к.х.н., н.с., Институт высокомолекулярных соединений РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4744-4493>

Марфичев Алексей Юрьевич, м.н.с., Институт высокомолекулярных соединений РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9766-5839>

Шагайко Юлия Владимировна, студент-магистр, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2384-1422>

Рудая Людмила Ивановна, к.х.н., с.н.с., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9604-2138>

Соколова Ирина Михайловна, к.т.н., с.н.с., Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8589-7037>

Список литературы

- [1] Barber P., Balasubramanian Sh., Anguchamy Y., Gong Sh., Wibowo A., Gao H., Ploehn H. J., Loye H. C.

- Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage // *Materials*. 2009. V. 2. N 4. P. 1697–1733. <https://doi.org/10.3390/ma2041697>
- [2] *Singh P., Borkar H., Singh B. P., Singh V. N., Kumar A.* Ferroelectric polymer-ceramic composite thick films for energy storage applications // *AIP Adv.* 2014. V. 4. N 087117. P. 1–11. <https://doi.org/10.1063/1.4892961>
- [3] *Tanaka T.* Dielectric nanocomposites with insulating properties // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2005. V. 12. N 5. P. 914–928. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2005.1522186>
- [4] *Khana M. N., Jelania N., Lib Ch., Khaliq J.* Flexible and low cost lead free composites with high dielectric constant // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. N 4. P. 3923–3926. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.061>
- [5] *Goyal R. K., Katkade S. S., Mule D. M.* Dielectric, mechanical and thermal properties of polymer/BaTiO₃ composites for embedded capacitor // *Composites. Part B*. 2013. V. 44. N 1. P. 128–132. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.06.019>
- [6] *Shafee E. E., Behery S. M.* Preparation, characterization and properties of novel 0–3 ferroelectric composites of Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.8}Zr_{0.2}O₃–poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 132. N 2–3. P. 740–746. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.005>
- [7] *Seol J.-H., Lee J. S., Ji H.-N., Ok Y.-P., Kong G. P., Kim K.-S., Kim Ch. Y., Tai W. P.* Piezoelectric and dielectric properties of (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃–PVDF composites // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. N 1. P. 263–266. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.097>
- [8] *Kim J. Y., Kim H., Kim T., Yu S., Suk J. W., Jeong T., Song S., Bae M. J., Han I., Jungb D., Park S. H.* A chlorinated barium titanate-filled polymer composite with a high dielectric constant and its application to electroluminescent devices // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. N 33. P. 5078–5083. <https://doi.org/10.1039/C3TC30767K>
- [9] *Kumar P., Mishra P., Sonia S.* Synthesis and characterization of lead-free ferroelectric 0.5[Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃]–0.5[(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃]–polyvinylidene difluoride 0–3 composites // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2012. V. 23. N 3. P. 539–545. <https://doi.org/10.1007/s10904-012-9809-2>
- [10] *Mendes S. F., Costa C. M., Caparros C., Sencadas V., Lanceros-Mendez S.* Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride)/BaTiO₃ nanocomposites // *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. N 3. P. 1378–1388. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5916-7>
- [11] *Omote T.* Photosensitive polyimides: Molecular design and applications / Eds M. K. Ghosh, K. L. Mittal. New York: Marcel & Dekker, 1996. P. 121–149.
- [12] *Лебедева Г. К., Соколова И. М., Рудая Л. И., Андреева Л. Н., Зиминов А. В., Наследов Д. Г., Марфичев А. Ю., Чигирев Д. А., Рамш С. М., Шаманин В. В.* Диэлектрические характеристики поли(о-гидроксиамида) и светочувствительных композиций на его основе // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2014. № 23 (49). С. 19–22.
- [13] *Maier G.* Low dielectric constant polymers for microelectronics // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 3–65. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00043-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00043-5)
- [14] *Jin X. Z., Ishii H.* Positive-type photosensitive polyimide with low modulus based on soluble block copoly(imide-siloxane) // *J. Photopolym. Sci. Tech.* 2004. V. 17. N 2. P. 201–206. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.17.201>
- [15] *Лебедева Г. К., Баженова А. С., Рудая Л. И., Гофман И. В., Марфичев А. Ю., Большаков М. Н., Соколова И. М., Чигирев Д. С., Рамш С. М., Шаманин В. В.* Высокотермостойкие поли(о-гидроксиамидные) связующие полифункциональных композитов для микроэлектроники // *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 10. С. 1328–1335 [*Lebedeva G. K., Bazhenova A. S., Rudaya L. I., Gofman I. V., Marfichev A. Yu., Bol'shakov M. N., Sokolova I. M., Chigirev D. S., Ramsh S. M., Shamanin V. V.* Highly heat-resistant poly(o-hydroxy amide) binders of polyfunctional composites for microelectronics // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 10. P. 1647–1654. <https://doi.org/10.1134/S107042721610013X>].
- [16] Пат. РФ 2478663 (опубл. 2012). Способ получения нанокompозитного материала для термо- и хемостойких покрытий и планарных слоев с высокой диэлектрической проницаемостью.
- [17] *Афанасьев В. П., Большаков М. Н., Кастро Р. А., Лебедева Г. К., Марфичев А. Ю., Соколова И. М., Рудая Л. И., Чигирев Д. А., Шаманин В. В.* Нанокompозитный материал для термо- и хемостойких покрытий и планарных слоев с высокой диэлектрической проницаемостью // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2012. № 16 (42). С. 72–77.
- [18] *Бюллер К. У.* Тепло- и термостойкие полимеры / Пер. с нем. под ред. Я. С. Выгодского. М.: Химия, 1984. С. 926–933 [*Bühler K. U.* Spezialplaste. Berlin: AkademieVerlag, 1978].
- [19] Пат. РФ 2379731 (опубл. 2010). Способ получения термостойкого позитивного фоторезиста.
- [20] *Combs D. W., Rampulla M. S., Demers J. P., Falotico R., Moore J. B.* Heteroatom analogs of bemoradan: Chemistry and cardiotoxic activity of 1,4-benzothiazinylpyridazinones // *J. Med. Chem.* 1992. V. 35. N 1. P. 172–176. <https://doi.org/10.1021/jm00079a023>
- [21] Пат. US 3931321 (publ. 1976). Process for the preparation of o-aminothiophenols.

- [22] *Mukhin N., Afanasjev V., Sokolova I., Chigirev D., Kastro R., Rudaja L., Lebedeva G., Oseev A., Tumarkin A.* Heat-resistant ferroelectric-polymer nanocomposite with high dielectric constant // *Materials*. 2018. V. 11. N 8. P. 1439–1447. <https://doi.org/10.3390/ma11081439>
- [23] *Шагайко Ю. В., Лебедева Г. К., Большаков М. Н., Марфичев А. Ю., Рудая Л. И., Рамш С. М.* Высокотермостойкие кремнийсодержащие поли(*o*-гидроксиамиды) и светочувствительные композиции на их основе // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2017. № 41 (67). С. 59–62.
- [24] *Андреанов К. А.* Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955. С. 14.
-