

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛИНЕЙНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА

© 2016 г. В.Т. АВАНЕСЯН, А.В. РАКИНА

Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, г. Санкт-Петербург
e-mail: avanesyan@mail.ru

Возможность изменения электрических свойств полимерных материалов методом термической обработки расширяет ассортимент и диапазон их практического применения при разработке изделий для разных отраслей науки и техники. Создание электронных устройств вызывает необходимость изучения возможности модификации электрических характеристик полимерных материалов методом термической обработки. Надмолекулярная структура полимера весьма чувствительна к тепловой обработке, позволяющей резко повысить физико-механические свойства полимерного материала и значительно расширить область его практического применения.

Полиимиды являются весьма интересной группой полимеров прочных и устойчивых к воздействию химических веществ и высокой температуры. Они относятся к числу наиболее нагревостойких органических полимеров, что, в частности, обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием между полимерными цепочками. Повышенная термостойкость полиимидов используется для получения материалов, обладающих высокими физико-механическими и диэлектрическими свойствами, которые применяются в качестве высокотемпературных негативных фоторезистов, необходимых, например, для формирования элементов субмикронной электроники, а также для целей электрической изоляции [1].

Одним из информативных методов исследования свойств полимеров является диэлектрическая спектроскопия, которая, основываясь на анализе явлений нестационарного электропереноса, позволяет глубже изучить кинетические процессы в исследуемых материалах. В настоящей работе представлены результаты электрических измерений с целью определения влияния предварительной термической обработки на характер изменения диэлектрических свойств ароматической полиимидной пленки линейной структуры (рис. 1), полученной на основе пиромеллитового диагидрида типа Kapton модификации ПМ (полипиромеллитимид).

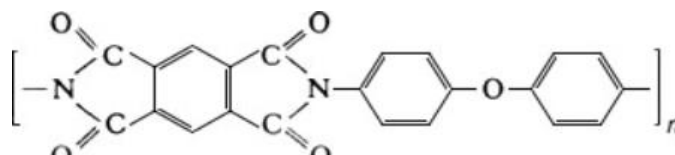


Рис. 1. Структурная формула мономера полиимида.

Приведенная полимерная структура представляет собой сочетание устойчивых бензольных ароматических колец с прочными азотсодержащими имидными кольцами, при этом наличие шарнирного атома кислорода придает макромолекуле полимера эластичность.

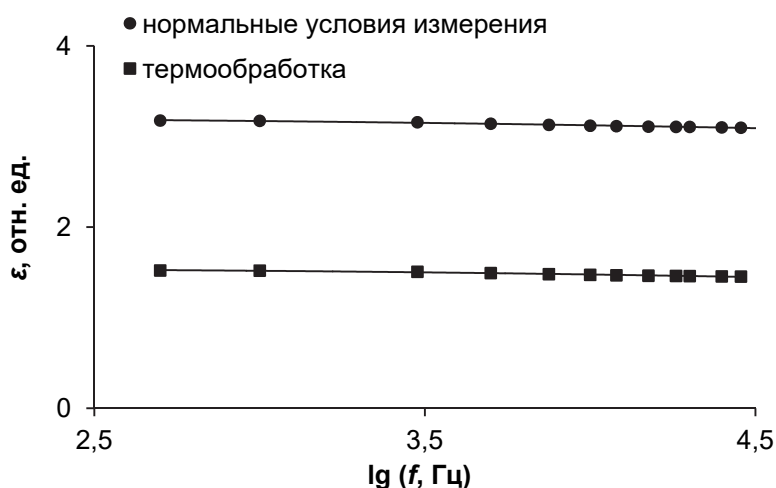


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости образца полиимидной пленки.

269 до +260 °С [2]. С применением прецизионного измерителя иммитанса E7-20 были измерены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ полимерной пленки измеренной при нормальных условиях и после предварительной термической обработки. Исходные пленки полиимида подвергались температурному воздействию в течение одного часа при температуре 623 К в муфельной печи, снабженной контролером с программным обеспечением. Режим нагрева исследуемой пленки позволял исключить разрушение полимерной матрицы в пределах номинальных значений эксплуатационных параметров.

На рис. 2 в полулогарифмическом масштабе показаны экспериментальные зависимости значений ϵ от частоты приложенного электрического поля f , полученные для исходной и термообработанной пленки. Величина диэлектрической проницаемости практически линейно зависит от частоты в широком диапазоне измерительного сигнала.

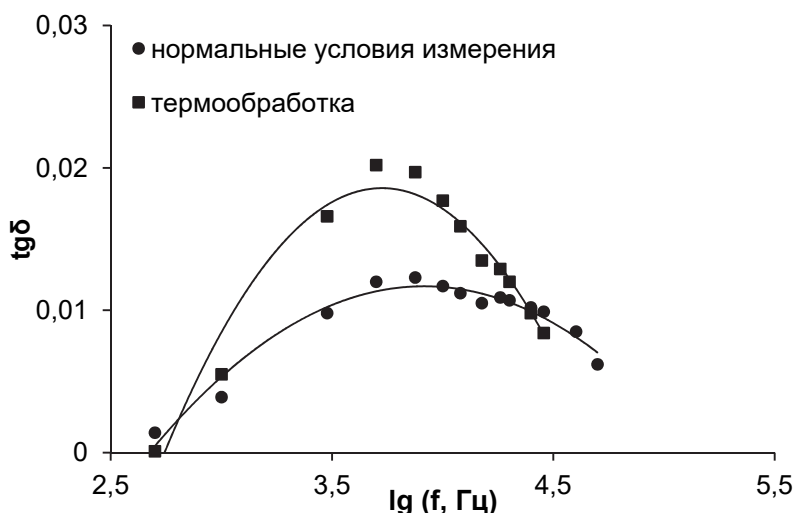


Рис. 3. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь образца полиимидной пленки.

можно отметить наличие ярковыраженного максимума релаксационного типа (рис. 3), для которого характерно смещение в сторону меньших частот после термообработки образца.

Время электрической релаксации $\tau = 1/2\pi f_{\text{max}}$, определялось как среднее время релаксации образца с электродами и составляло величину $\tau = 2.12 \cdot 10^{-5}$ секунд. Указанное значение τ после предварительной термообработки характеризуются большим

Исследуемые образцы получали из 15 % раствора в диметилформамиде путем налива с дальнейшим температурным вытягиванием с целью удаления растворителя и формирования качественной бездефектной пленки определенной толщины (100 мкм). Изоляция и расходные материалы, созданные из полученной данным методом пленки, удовлетворительно функционируют в условиях критически низких и высоких температур от -

Поведение полученных зависимостей $\epsilon(f)$ свидетельствует о наличии слабой дисперсии релаксационного характера. В качестве релаксаторов здесь могут выступать, в основном, имидные группы за счет ориентации полярных C=O-связей карбонильной группы, обладающие дипольным моментом, а также ряд низкомолекулярных примесей. Релаксационный характер процесса диэлектрической поляризации подтверждается поведением зависимости $\text{tg} \delta(f)$, где в области $f < 30$ кГц

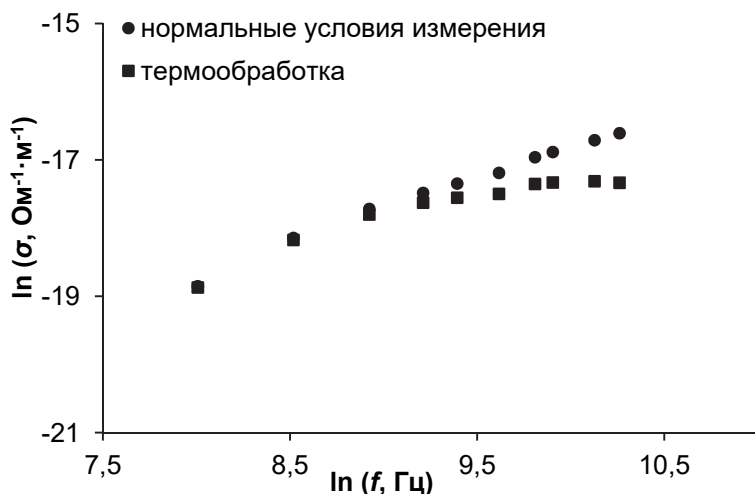


Рис. 4. Частотные зависимости удельной электропроводности пленки полиимида.

значением, что обусловлено, по-видимому, образованием крупных релаксаторов в структуре пленки полиимида.

На рис. 4 представлены частотные зависимости удельной электропроводности $\sigma(f)$ пленки полиимида, рассчитанной по измеренным значениям емкости C и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ с учетом геометрии образца.

Как показывает анализ полученных результатов, во всей области частот измерения, экспериментальные данные удовлетворяют соотношению:

$$\sigma = A \cdot f^s, \quad (1)$$

где A — постоянный коэффициент, характеризующий параметры пленки полиимида.

Таким образом, в исследуемой области частот удельная электропроводность соответствует возрастающей степенной зависимости. Показатель степени в уравнении (1) отвечает значению $s \approx 0.8$, что является одним из признаков прыжкового механизма переноса НЗ [3].

Процессы переноса в проводящих полимерах в значительной степени зависят от разупорядоченности структуры, которая определяется качеством материала, его модификацией, а также процессом старения. Помимо структурных изменений в полимерах также происходят релаксационные явления, изменяющие локальную подвижность некоторых областей молекул. Можно предположить, что в исследуемом материале значительную роль играют центры с глубокими уровнями захвата, способные формировать с макромолекулами полимера комплексы с прыжковым переносом заряда [4].

Экспериментальные данные полученных спектральных характеристик указывают на достаточную термостабильность электрических параметров исследуемой полиимидной пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания 24/14-ПГЗ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. - Л.: Наука, 1983, 328 с.
2. Аванесян В.Т., Ваганов Г.В., Ракина А.В., Платко А.П. Оптические спектры термостойких полимерных пленок сетчатой структуры. // Материалы Международной научно-технической конференции «INTERMATIC – 2015», часть 2. – 2015, с. 112-114.
3. Jonsher A. K. Universal relaxation law. Dielectric relaxation in solids // Chelsea Dielectric Press. – London: 1996. – 415 p.
4. Драчев А.И., Бубман С.З., Разумовская И.В. Прыжковая проводимость в полистироле, допированном иодом. // Физика твердого тела. - 1997, т.39, №5, с. 951-952.