POLYIMIDE-CLAY NANOCOMPOSITES AS PROTECTIVE COATING FOR MICROELECTRONICS APPLICATIONS



Mr. Wittaya Lilayuthalert

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University

in Academic Partnership with

The University of Michigan, The University of Oklahoma

and Case Western Reserve University

1998

ISBN 974-638-523-2

Thesis Title

Polyimide-Clay Nanocomposites as Protective

Coating for Microelectronics Applications

By

: Mr. Wittaya Lilayuthalert

Program

: Polymer Science

Thesis Advisors

Associate Professor Anuvat Sirivat

Dr. Rathanawan Magaraphan

Professor Johannes Schwank

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee

(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

Inwat Serval

(Dr. Rathanawan Magaraphan)

(Prof. Johannes Schwank)

ABSTRACT

962023 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORDS: Polyimide / Nanocomposites / Montmorillonite / Protective

Coating / Thermal Stability / In-plane Thermal Stability /

Dielectric Strength / Thermal Cycling

Wittaya Lilayuthalert: Polyimide-Clay Nanocomposites as Protective Coating for Microelectronics Applications. Thesis Advisors: Prof. Johannes Schwank, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Dr. Rathanawan Magaraphan 81 pp. ISBN 974-638-523-2

The natural sodium-montmorillonite was cation exchanged with dodecylammonium chloride. The poly(amic acid)s were simultaneously imidized with a dodecylamine-montmorillonite, the organophilic aluminosilicate layers, yielding polyimide-clay nanocomposites. Transmission Electron Micrographs (TEM) revealed that the alumino-silicate layers produced a fine dispersion in the polyimide matrices. Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) patterns indicated that the interlayer spacing of an organophilic-clay expanded when the clay was dispersed in the polymer matrices. Thus, the polymer-clay hybrids can be classified as partial-exfoliated Thermal stability, in-plane thermal expansion, water nanocomposite. resistivity, tensile properties, and dielectric strength of the nanocomposites were improved with increase clay content. The thermal expansion coefficients of both polyimide film and its clay nanocomposites remained the same after ten cycles of thermal treatment.

บทคัดย่อ

วิทยา ถีลายุทธเลิศ : วัสคุลูกผสมระหว่างพอลิอิมมิค-คินสำหรับเคลือบปกป้องชิ้นงาน อิเล็กทรอนิกส์ (Polyimide-Clay Nanocomposites as Protective Coating for Microelectronics Applications) อ.ที่ปรึกษา : ศ. โจฮันเนส ชวางค์ (Prof. Johannes Schwank) รศ.คร.อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ และ คร.รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 81 หน้า ISBN 974-638-523-2

สารลูกผสมระหว่างพอลิอิมมิตและคินสามารถเตรียมโดยการกระจายตัวของคินในสารตั้ง ด้นของกรดพอลิเอมิคที่แตกต่างกันทางโครงสร้างเคมีสองชนิด คือ ชนิดแข็งและยืดหยุ่น พร้อมกับ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 300 องสาเซลเซียส ผลการศึกษารูปสัณฐานของฟิล์มลูกผสมที่ เตรียมได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน พบว่า ชั้นของคินมีการกระจายตัวอย่าง สม่ำเสมอในพอลิอิมมิต กราฟการกระเจิงทางรังสีเอ็กซ์ยังชี้ให้เห็นถึงการแทรกตัวของโมเลกุล พอลิเมอร์บางส่วนในชั้นคิน ผลการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน อัตราการขยายตัวเนื่องจาก ความร้อน ความต้านทานต่อความชื้น คุณสมบัติทางกล และความต้านทานต่อความต่างศักย์ พบว่า สมบัติต่าง ๆเหล่านี้ของวัสคุลูกผสมจะคีขึ้น เมื่อปริมาณของคินเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม การเข้า ใกล้กันของชั้นซิลิเกตในคินเมื่อมีปริมาณมากกว่าร้อยละ 3 จะทำให้ความค้านทานต่อความต่าง ศักย์มีแนวโน้มลดลง ผลการทดสอบด้วยความร้อนสลับกับความเย็นจำนวน 10 ครั้ง แก่ฟิล์มทั้ง ชนิดโครงสร้างแข็งและสารลูกผสมได้ชี้ให้เห็นว่าฟิล์มสามารถทนต่อสภาวะตังกล่าวได้ โดยอัตรา การขยายตัวเนื่องจากความร้อนมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย

ACKNOWLEDGMENTS

There are numerous helps and inspirations of many individuals had contributed to the completion of this work. To these individuals, I would like to acknowledge them for their assistances: Associate Professor Anuvat Sirivat who originated, contributed ideas, and assistances throughout the project; Dr. Rathanawan Magaraphan for her patience, guidance, and valuable discussion; and Professor Johannes Schwank from the University of Michigan, Ann Arbor, MI. *USA* for his advices and recommendations.

I would like to thank Ms. Naiyana Asawakanjana for her good assistances throughout this work and all of the college's staffs, especially, C.P.O. Poon Arjpru and Mr. John W. Ellis for their helps to all students in the college.

Finally, I wish to express my deepest gratitude to my parents for their love and generous encouragements.

TABLE OF CONTENTS

				PAGE
	Titl	e Page		i
		stract		iii
				111
		knowled		V
	List of Tables			
	List	t of Figu	ires	X
СНАРТЕ	R			
I	INTRODUCTION			
	1.1	Proble	m Statements	1
	1.2	Backgı	round	2
		1.2.1	Polyimide-Synthesis and Properties	2
		1.2.2	The Organophilic-Clay Filler	4
		1.2.3	Nanocomposite	6
	1.3	Object	tives	8
II	LIT	ERATI	URE REVIEWS	9
Ш	EXPERIMENTAL SECTION			
	3.1	Mater	ials	13
	3.2	Metho	ods	14
		3.2.1	Preparation of Organophilic-Clay Filler	14
		3.2.2	Preparation of Polyimide-Clay Nanocomposite	s 16
			Thin Film	

СНАРТЕ	CR			PAGE
	3.3	Charae	cterization Techniques	18
		3.3.1	Transmission Electron Microscopy (TEM)	18
		3.3.2	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy	18
			(FTIR)	
		3.3.3	Thermogravimetric Analysis (TGA)	19
		3.3.4	Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS)	19
	3.4	Proper	ties Measurements	20
		3.4.1	Thermal Expansion Coefficient (CTE)	20
		3.4.2	Thermal Cycling CTE	21
		3.4.3	Ductile-Brittle Characteristics	21
		3.4.4	Water Absorption	22
		3.4.5	Dielectric Strength	22
	3.5	Abbre	viations	24
IV	RES	SULTS	AND DISCUSSION	
	4.1	Chara	cterization of Organophilic-Clay	25
		4.1.1	FTIR	25
		4.1.2	WAXS	29
		4.1.3	TGA	30
		4.1.4	AAS	31
	4.2	Chara	cterization of Polyimide-Clay Nanocomposite	32
		Thin F	Films	
		4.2.1	FTIR	32
		4.2.2	WAXS	35
		4.2.3	TGA	37
		4.2.4	TEM and SAED	38

CHAPTER			PAGE		
	4.3	Properti	Properties Measurements		
		4.3.1	In-Plane CTE (α_{XY})	42	
		4.3.2	Effect of Thermal Cycling on In-Plane CTE	47	
		4.3.3	Ductile-Brittle Characteristics	51	
		4.3.4	Water Absorption	53	
		4.3.5	Dielectric Strength	54	
V	CO	NCLUSI(ONS	57	
	REI	FERENC	EES	58	
	APPENDICES				
		Append	ix I	62	
		Append	ix II	63	
		Append	ix III	67	
		Append	ix IV	68	
		Append	ix V	74	
		Append	ix VI	75	
		Append	ix VII	77	
		Append	ix VIII	78	
	CUI	RRICUL	UM VITAE	81	

LIST OF TABLES

ΓABLE		PAGE
4.1	The FTIR absorption bands assignment of dodecylamine-montmorillonite.	27
4.2	The FTIR absorption bands assignment of dodecylamine.	28
4.3	The FTIR absorption bands assignment of sodium-	28
	montmorillonite.	
4.4	The mean value of recovery percentage of sodium ions as	32
	measured by Atomic Absorption Spectrometry (AAS).	
4.5	The in-plane CTE results with expansion and yielding	43
	temperature of BPDA/PDA (PI2610) and BTDA/ODA-MDA	
	(Pl2579) polyimide films.	
4.6	Effect of the organophilic-clay on yielding temperature of	47
	BPDA/PDA (PI2610) and BTDA/ODA-MDA (PI2579)	
	polyimide films.	
4.7	Tensile properties of BPDA/PDA (PI2610) polyimide film	52
	and its clay nanocomposites.	

LIST OF FIGURES

FIGUR	KE	PAGE
1.1	The two-stage synthesis of polyimide from pyrometallitic	3
	dianhydride (PMDA) and 4,4'-oxydianiline (ODA)	
1.2	The two-dimensional model illustrating the arrangement of	5
	each component in a unit of clay mineral.	
1.3	The arrangement of smectic-clay structure by cation exchanges	6
	with cationic surfactant.	
1.4	The three possible types of polymer-clay composites.	7
3.1	Chemical structure, some characteristics of poly(amic acid)	13
	precursors, and the resulting polyimide films.	
3.2	A diagram of preparation method of organophilic-clay filler.	15
3.3	A diagram of preparation method of polyimide-clay	17
	nanocomposites thin film.	
3.4	The electrode system for electrical puncture tester.	23
4.1	The FTIR spectra of (a) dodecylamine-montmorillonite	26
	(b) dodecylamine and (c) sodium-montmorillonite.	
4.2	The WAXS pattern of (a) sodium-montmorillonite and	29
	(b) dodecylamine-montmorillonite.	
4.3	A schematic diagram describing the basal spacing between	30
	alumino-silicate layers of montmorillonite.	
4.4	The decomposition behaviors of (a) sodium-montmorillonite	31
	(b) dodecylamine and (c) dodecylamine-montmorillonite.	

FIGURE	PAGE
4.5 The Specular Reflectance FTIR spectra of (a) BPDA/PDA	33
polyimide (b) polyimide-clay 1 %wt (c) 3 %wt (d) 6 %wt	
(e) 9 %wt (f) 11 %wt and (g) dodecylamine-montmorillon	iite.
4.6 The Specular Reflectance FTIR spectra of (a) BTDA/ODA	A- 34
MDA polyimide (b) polyimide-clay 1 %wt (c) 3 %wt (d) (5 %wt
(e) 9 %wt (f) 11 %wt and (g) dodecylamine-montmorillon	ite.
4.7 The WAXS pattern of (a) BPDA/PDA polyimide film	36
(b) polyimide-clay 0.5 %wt (c) 6 %wt and (d) 9 %wt.	
4.8 The possible model for BPDA/PDA polyimide-clay	37
nanocomposite thin film.	
4.9 Effect of organophilic-clay on decomposition temperature	e of 38
BPDA/PDA polyimide film.	
4.10 Transmission electron micrographs of (a) BPDA/PDA	40
polyimide-clay 1 %wt (b) 6 %wt and (c) 9 %wt.	
4.11 Selected area electron diffraction images of (a) BPDA/PE	DA 41
polyimide-clay 1 %wt (b) 6 %wt and (c) 9 %wt.	
4.12 The temperature dependence of an in-plane CTE of	42
BPDA/PDA polyimide film.	
4.13 The conformation of (a) rigid-rod and (b) flexible polyim	ides 44
chains.	
4.14 Effect of the organophilic-clay content on the in-plane C	ΓE of 45
(a) BPDA/PDA-clay nanocomposites and (b) BTDA/OD.	A-MDA-
clay nanocomposites.	
4.15 Effect of the organophilic-clay content on expansion tem	perature 46
of (a) BPDA/PDA-clay nanocomposites and (b) BTDA/C	DA-
MDA-clay nanocomposites.	

FIG	URE	PAGE
4.16	Effect of thermal cycling at heating rate of 5 °C/min on the	48
	in-plane CTE of (a) BPDA/PDA polyimide (b) polyimide-clay	y
	1 %wt(c) 9 %wt.	
4.17	The temperature-strain curves (a) BPDA/PDA polyimide	50
	(b) polyimide-clay 1 %wt and (c) 9 %wt.	
4.18	Stress-strain curves of (a) BPDA/PDA polyimide film	51
	(b) polyimide-clay 0.5 %wt (c) 3 %wt and (d) 8 %wt.	
4.19	Effect of organophilic-clay on water absorption of	53
	BPDA/PDA polyimide film.	
4.20	A model describing the diffusion of water molecule through	54
	polyimide film.	
4.21	Effect of organophilic-clay on dielectric strength of	55
	BPDA/PDA polyimide film.	