

УДК 541.6.678

ПОЛИИМИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ КОМПАУНДОВ И ПЛАНАРИЗУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

*А.И. Глоба, канд. хим. наук, Э.Т. Крутько, д-р техн. наук, Н.Р. Прокопчук, член-корр. НАН Беларуси
Белорусский государственный технологический университет
(220050, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13а; e-mail: Orion-2308@yandex.ru)*

Статья поступила 06.04.2018

Разработана многокомпонентная система на основе поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида, бис-малеинимидов, а также неорганических наполнителей (оксида кремния и оксида гадолиния), обеспечивающая пониженную усадку материала, высокие диэлектрические свойства и хорошую технологичность. Данная композиция пригодна для создания защитных герметизирующих и планаризирующих покрытий, а также заливочных компаундов при производстве микроэлектронных устройств.

Ключевые слова: герметизирующие покрытия, планаризирующие покрытия, поли(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитимид, бисмалеинимид, оксид кремния, оксид гадолиния

DOI:10.31044/1813-7008-2018-0-8-3-8

Общеизвестно применение полиимидов (ПИ) в качестве материалов для изготовления диэлектрических слоев при производстве интегральных схем и микроэлектронных устройств, но помимо этого данные полимеры используют для создания защитных герметизирующих и планаризирующих покрытий*, а также заливочных компаундов. Однако при этом имеется ряд трудностей, ограничивающих практическое применение ПИ. Например, при использовании раствора полиамидокислоты (ПАК) для создания защитных покрытий интегральных схем и микроэлектронных устройств сильное негативное влияние на выход годных приборов оказывает значительная усадка материала при его сушке и термообработке, которая может приводить к обрывам токопроводящих элементов, а также к неудовлетворительным планаризации поверхности и герметизации устройства из-за малой толщины (не более 30 мкм) полимерного слоя. Недостаточная адгезия ПИ-слоев к различным субстратам, ухудшающаяся при увеличении толщины слоя, также существенно снижает

выход годных микроэлектронных приборов. Проблема неудовлетворительной адгезии ПИ-слоев существует и при создании защитных покрытий функциональных металлических рисунков гибких гибридных схем на ПИ-пленке. При этом задача создания защитных покрытий усложняется тем, что они должны иметь достаточно высокую эластичность.

Для достижения максимального соответствия этим требованиям в качестве модификаторов ароматических ПИ во многих случаях приходится использовать не только индивидуальные мономеры или олигомеры, но и многокомпонентные модифицирующие системы. Нами изучена возможность получения таких материалов на основе промышленно производимой ПАК и бисмалеинимидов (БМИ), способных образовывать в пленкообразователе (ПАК) пространственную сетку, а также неорганических наполнителей (оксида кремния и оксида гадолиния), присутствие которых позволяет, не снижая основных эксплуатационных характеристик пленкообразователя, повысить его технологичность.

Экспериментальная часть

Оптимальный состав композиционных материалов определяли путем изучения свойств

* Планаризирующие покрытия — полимерные покрытия, способные выравнять (сглаживать) топологический рельефный слой подложки, образующийся при многоступенчатом производстве интегральных схем и микроэлектронных устройств. *Прим. авт.*

ПИ-пленок и покрытий при раздельном введении каждого из модификаторов (БМИ, SiO_2 , Gd_2O_3), а затем при их совместном включении в композиции.

Использование неорганических оксидов в качестве активных наполнителей некоторых полимеров, например полиуретанов, позволяющее создавать материалы с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами, широко известно [1, 2].

Выбор аэросила — высокодисперсного диоксида кремния (SiO_2) — в качестве наполнителя в ПИ-композиции обусловлен его активной природой и физическими характеристиками, в частности большой удельной поверхностью и близостью значения коэффициента термического расширения аналогичному параметру полимерного связующего, позволяющими прогнозировать достижение положительного эффекта при создании наполненного материала. Кроме того, можно предположить, что SiO_2 будет адсорбировать воду, выделяющуюся в процессе имидизации ПАК, замедляя ее выход из внутренних слоев и предотвращая механическое разрушение пленки [2].

Выбор оксида гадолиния (Gd_2O_3) в качестве компонента композиционного материала обусловлен его хорошими электрофизическими свойствами, обеспечивающими возможность изготовления из него высококачественных диэлектрических покрытий толщиной 25 Å [3]. Кроме того, данный материал устойчив к термическим воздействиям [4], а при введе-

нии его в полимеры улучшаются диэлектрические характеристики и радиационная стойкость получаемых материалов [5].

Наличие в макромолекулах ПАК химически активных групп, способных взаимодействовать с полифункциональными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получения материалов, обладающих свойствами сшитых полимеров.

Выбор БМИ обусловлен их высокой реакционной способностью, связанной с содержанием в них двойных связей, способных раскрываться при термо- или фотообработке с образованием пространственной сшитой структуры полимера, благодаря чему БМИ широко используют в качестве модификаторов различных полимеров, например, эпоксидных, алкидных смол, полиамидов, а также ПИ.

Введение в ПАК таких бифункциональных модифицирующих агентов, как БМИ, при термической твердофазной имидизации ПАК приводит к увеличению молекулярной массы ПИ как за счет взаимодействия модификатора с концевыми группами ПАК (схема 1), так и за счет образования межцепных сшивок (схема 2). При этом не исключается и гомополимеризация БМИ. Это обусловлено способностью двойных связей в БМИ активироваться соседними карбонильными группами имидного цикла и раскрываться при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижный атом водорода.

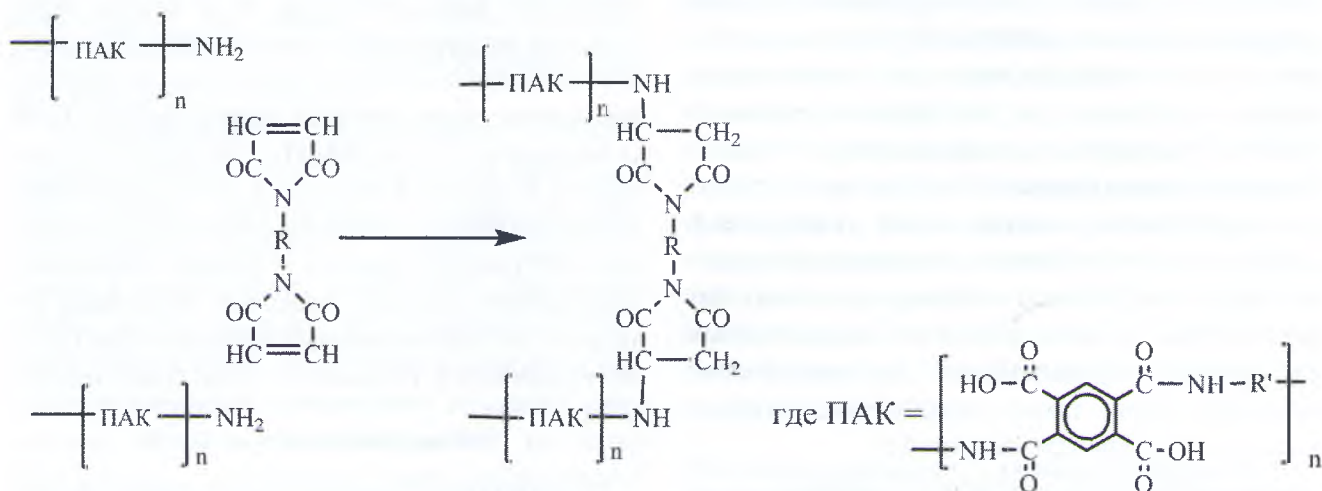


Схема 1

Эти процессы в совокупности приводят к изменению химической структуры ПИ, что является причиной улучшения механических, термических и адгезионных свойств полимера.

При практическом использовании БМИ очень важное значение могут иметь их термохимические характеристики. В этой связи представлялось необходимым и целесообразным изучить термохимические характеристики ряда БМИ различного строения методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

На кривых ДСК (рисунок) всех изученных БМИ, снятых в температурном интервале 20–400 °С при скорости подъема температуры 10 °С/мин, четко воспроизводятся два пика: эндотермический, который соответствует процессу плавления БМИ, и экзотермический, соответствующий процессу раскрытия двойных связей. При этом положение пиков на температурной шкале зависит от химического строения соединений.

Судя по величинам энтальпий раскрытия двойных связей, данные соединения по своим термохимическим характеристикам и, по-видимому, по реакционной способности в реакциях, протекающих с раскрытием двойных связей, различаются незначительно. В связи с этим на последующих этапах разработки композиционных ПИ-материалов в качестве компонента, обеспечивающего образование сетчатой структуры, использо-

вали N,N'-дифенилметан-бис-малеинимид, как промышленно производимый доступный реагент, имеющий наименьшую температуру плавления. Кроме того, нами показано, что данный БМИ лучше других совмещается с ПАК.

Далее было изучено влияние содержания оксида кремния (аэросила) [6, 7] и оксида гадолиния в ПАК на процесс формирования и свойства ПИ-пленок.

Экспериментально установлено, что предельно возможное содержание аэросила в наполненных композициях составляет

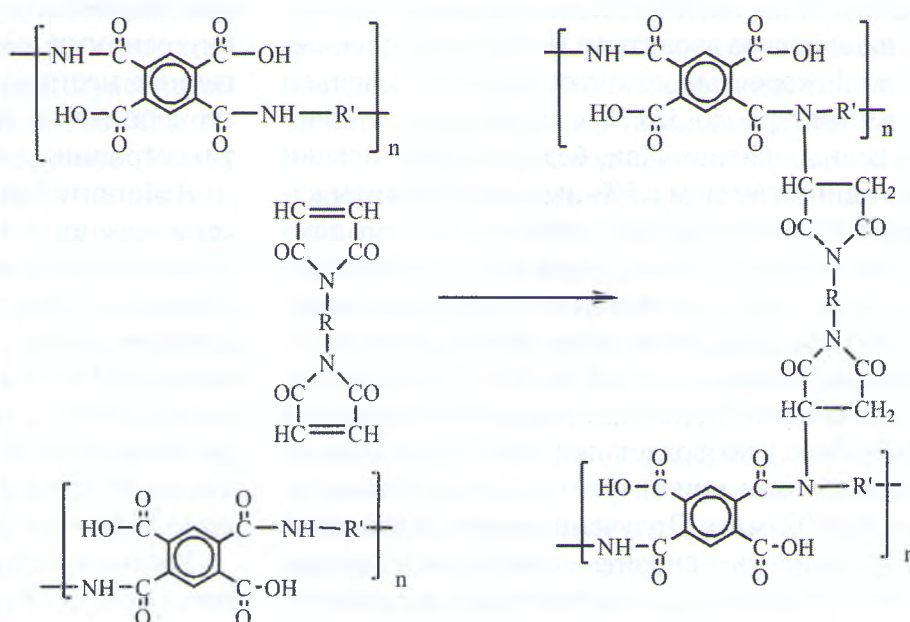
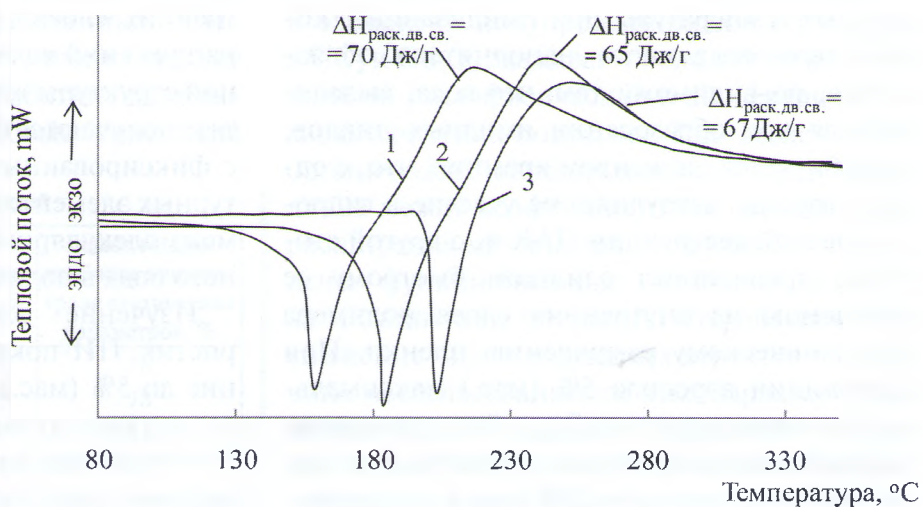


Схема 2



ДСК-кривые БМИ:

1 — N,N'-дифенилметан-бис-малеинимид; 2 — N,N'-дифенилоксид-бис-малеинимид; 3 — N,N'-м-фенилен-бис-малеинимид

30% (мас.). Превышение этой границы приводит к ухудшению свойств композиций: низкой текучести; слабой адгезии к подложкам и повышению хрупкости пленок.

С целью изучения возможности снижения продолжительности процесса имидизации в присутствии SiO_2 при сохранении бездефектной структуры материала была исследована зависимость максимально возможной скорости подъема температуры от содержания SiO_2 в ПАК при формировании пленок различной толщины (бездефектность структуры оценивали визуально с помощью микроскопа по наличию в пленке пузырей и трещин). Установлено, что чем большее количество аэросила вводится в ПАК, тем с более высокой скоростью можно осуществлять подъем температуры до $320\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием качественных пленок. Так, бездефектные пленки толщиной 60 мкм с 5%-ным содержанием аэросила получены при скорости подъема температуры $\sim 1\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, тогда как бездефектная пленка такой же толщины, но содержащая 30% (мас.) SiO_2 , образуется даже при скорости подъема температуры $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Уменьшение толщины до 30 мкм при содержании аэросила 30% (мас.) позволяет получать качественные пленки даже при скорости подъема температуры $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Полученные результаты дают возможность снизить продолжительность термообработки, а следовательно, и энергозатраты в процессе имидизации ПАК.

Описанная выше взаимосвязь скорости подъема температуры при имидизации с количеством введенного наполнителя объясняется, по-видимому, тем, что вода, выделяющаяся при образовании имидных циклов, адсорбируется диоксидом кремния, что, с одной стороны, затрудняет ее участие в гидролитической деструкции ПАК и, с другой стороны, препятствует слишком быстрому ее выделению из внутренних слоев полимера и механическому разрушению пленки. При содержании аэросила 5% (мас.) максимально возможная толщина δ_{max} , обеспечивающая сохранение бездефектной структуры пленки, составляет 55 мкм, при 30% (мас.) аэросила — 95 мкм, в то время как для ненаполненного ПИ $\delta_{\text{max}} = 30$ мкм. Увеличение указанных пре-

делов по толщине при заданных содержаниях наполнителя приводит к получению дефектных пленок.

Известно [8], что введение высокодисперсного наполнителя в полимерную матрицу вызывает образование в ее структуре своеобразных коагуляционных агломератов с достаточно высокой прочностью. При установившейся структуре такая тиксотропная композиция обладает малой текучестью, однако легко наносится на поверхность, если эта структура разрушена. При применении материалов, представляющих структурированные системы с высокой степенью тиксотропии, формируются покрытия со значительно меньшими внутренними напряжениями, чем из аналогичных неструктурированных и слабоструктурированных составов с малой степенью тиксотропии.

Действительно, нами экспериментально установлено, что увеличение содержания аэросила в ПИ-композициях приводит к пропорциональному увеличению прочности при разрыве пленок. Например, если ненаполненная ПИ-пленка имела прочность при разрыве 125 МПа, то введение 5% (мас.) аэросила увеличило эту характеристику до 135 МПа, т.е. на 8%, а введение 30% (мас.) аэросила — до 150 МПа (на 20%).

Увеличение прочности наполненных пленок связано, вероятно, со снижением количества микродефектов, образующихся в них в результате быстрого выделения воды из внутренних слоев, и уменьшением внутренних напряжений вследствие усиления тиксотропной структуры жидких композиций. В результате получают более упорядоченные пленки с фиксированным положением в них структурных элементов, что обеспечивает усиление межмолекулярных взаимодействий различного рода в полимерной матрице.

Изучение электрофизических характеристик ПИ-покрытий показало, что введение до 5% (мас.) оксида гадолиния позволяет улучшить диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь полимерного слоя (табл. 1).

На основании полученных экспериментальных данных были приготовлены ком-

1. Диэлектрические характеристики ПИ-покрытий

Состав композиции	Емкость, пФ	Проводимость, μS	Диэлектрическая проницаемость	Тангенс угла диэлектрических потерь
ПИ	$14,07 \pm 0,02$	$3,69 \pm 0,02$	3,74	$3,81 \cdot 10^{-3}$
ПИ, содержащий 5% (мас.) Gd_2O_3	$12,72 \pm 0,02$	$4,43 \pm 0,02$	3,30	$2,80 \cdot 10^{-3}$

позиции с использованием: форполимера ПАК (удельная вязкость 0,5%-ного раствора в ДМФА составляла 1,87); БМИ; аэросила и оксида гадолиния. Композицию готовили путем введения при перемешивании в 13%-ный раствор ПАК расчетных количеств БМИ, SiO_2 и Gd_2O_3 . На пластину со сформированной на ней полупроводниковой структурой центрифугированием наносили композитные покрытия, высушивали их при 90°C , а затем проводили термообработку при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 300°C в течение 30–35 мин в атмосфере азота. Усадку защитного покрытия определяли по относительному изменению линейных размеров полимерного покрытия до и после термообработки с помощью интерферометра Линника МИИ-4. Выход годных полупроводниковых приборов оценивали на первом этапе по количеству кристаллов, в которых не произошел обрыв токопроводящих дорожек и выводных контактов (с помощью микроскопа), а на втором этапе — на измерительном стенде по количеству работоспособных приборов.

Состав композиций и свойства покрытий толщиной $(5 \pm 0,1)$ мкм приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, защитные покрытия, полученные из разработанных ПИ-композиций, имеют более низкую усадку в процессе сушки и термообработки после нанесения на полупроводниковые кристаллы

2. Состав и свойства ПИ-композиций

Номер образца	Состав композиций, % (мас.)				Усадка, %	Выход годных приборов при контроле статических параметров, %
	ПАК	БМИ	SiO_2	Gd_2O_3		
1	100	—	—	—	26	76
2	70	—	30	—	19	78
3	50	20	30	—	15	81
4	65	—	30	5	16	77
5	94	5	—	1	24	79
6	90	4	5	1	21	79
7	45	20	30	5	9	99

по сравнению с покрытием из немодифицированного ПИ, результатом чего является более высокий выход годных приборов.

При этом введение только неорганических наполнителей (образцы № 2 и 4 в табл. 2) приводит к снижению усадки пленки при термообработке, но практически не сказывается на выходе годных структур. Введение же сшивающего компонента (БМИ) в достаточном количестве (образец № 7) и неорганических оксидов в определенном соотношении позволяет снизить усадку примерно в три раза по сравнению с немодифицированным ПИ и добиться существенного увеличения выхода годных структур за счет совместного усиления влияния всех компонентов на конечные свойства создаваемого покрытия.

Установленный эффект уменьшения усадки защитного покрытия связан, по-видимому, с тем, что при введении БМИ в ПАК происходит формирование полимерной матрицы сетчатого строения за счет взаимодействия NH- и NH_2 -групп ПАК с двойными связями модификатора. Такая сетка обеспечивает распределение в ней частиц неорганических ингредиентов (SiO_2 и Gd_2O_3), повышает прочность образующегося покрытия и его адгезию к элементам полупроводниковой структуры, а SiO_2 и Gd_2O_3 оказывают положительное влияние на теплофизические и диэлектрические характеристики покрытия. При введении неорганических наполнителей снижается различие между коэффициентами термического расширения материалов, из которых изготовлены функциональные элементы кристалла и защитного покрытия, что обеспечивает снижение числа дефектных структур по причине несогласованности этих характеристик. Кроме величины усадки защитного покрытия существенное значение имеет и эффект загущения композиции за счет введения неорганических оксидов, обеспечивающий не только формирование защитного покры-

тия требуемой толщины, но и исключаящий возможность затекания композиции на край основания кристалла и предотвращающий деформацию выводов кристаллов.

Выводы

Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных позволила разработать ПИ-композиции, свойства которых максимально соответствуют требованиям пониженной усадки материала при формировании слоев, возможности получать защитные покрытия и заливочные компаунды толщиной более 30 мкм с высокой адгезией к металлам и полупроводникам, пригодные для создания защитных герметизирующих покрытий, планаризирующих слоев и заливочных компаундов при производстве МЭУ [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 303 с.
2. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы. Свойства, структура, технологии / Под ред. А.А. Берлина. СПб: Профессия, 2008. 560 с.
3. Рожков В.А. и др. Оксид гадолиния. Новые диэлектрические структуры для СБИС // Вестник СамГУ. Естественнонаучная сер. 2004. Т. 34. № 4. С. 124—131.
4. Невозможный союз // Интернет-издание «Компьютерра». 2011. <http://www.computerra.ru/vision> (дата доступа 10.02.2011).
5. Пат. 2138865 РФ, МПК 7 G21F1/10. Рентгенозащитная композиция / Р.В. Кушникова, К.А. Капитанов, Г.Ф. Пряникова // БИ. 1999. № 27. С. 389.
6. Глоба А.И., Крутько Э.Т. Влияние природы модификаторов и активного наполнителя на термическую имидизацию полипиромеллитимида // Вестник Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2008. № 3. С. 81—86.
7. Zhdanuk E.N., Hloba N.I., Krutko E.T. Thermal imidization of polyimide compositions // E-MRS: abstracts of European Materials Research Society, 14—18 September. Warsaw, 2009. P. 215—216.
8. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: 3-е изд. СПб.: Химиздат, 2008. 445 с.
9. Пат. 11322 Республики Беларусь, МПК (2006) C08 L 79/00. Полиимидная композиция для защиты кристаллов полупроводниковых приборов и интегральных схем / Э.Т. Крутько, А.И. Глоба, Ж.Н. Галиева и др. // Афіцыйны бюл. 2008. № 6. С. 112.



FEICA 2018 Conference and EXPO
12—14 September 2018 г.
Riga, Latvia, Radisson Blue Latvija

Тема бизнес-форума этого года — «Клеи и герметики в эпоху цифровых технологий». Бизнес-форум будет изучать последствия распространения цифровых технологий для бизнеса и стремиться к определению практических стратегий, которые помогут компаниям по производству адгезивов и герметиков добиться успеха в эту новую эру.

Секционные заседания, которые состоятся в четверг, 13 и пятницу, 14 сентября 2018 г., дадут возможность участвовать в обсуждении ключевых тем, таких как инновации, новые возможности и идеи, технологические прорывы, исследования и разработки, новые продукты и рыночные приложения, новые технологии оборудования, устойчивого развития и круговой экономики, а также регулирующего воздействия на отрасль.

Выставка **Table Top** открывается во второй половине дня в среду, 12 сентября, без запланированных параллельных сессий конференции.

Сайт конференции: <http://www.feica-conferences.com/>