

ТЕХНОЛОГИЯ РЕЦИКЛИНГА ОТХОДОВ ФОРПОЛИИМИДОВ

В технологии микроэлектроники при изготовлении больших и сверхбольших интегральных схем в качестве изолирующих, пассивирующих, защитных и других функциональных покрытий используют полиимидные (ПИ) пленкообразующие форполимеры – поли- и олигоиминокислоты (ПАК) различного химического строения [1].

Формирование тонких слоев полиимидных покрытий на полупроводниковых субстратах с металлической разводкой осуществляется путем нанесения растворов полиаминокислот или композиций на подложку с помощью центрифугирования с высокими скоростями на специальных технологических установках с последующим удалением растворителей, сушкой и термообработкой.

Узким местом при нанесении тонких слоев форполимера на полупроводниковые пластины методом центрифугирования является образование «валиков», что приводит к большому количеству бракованных изделий уже на этой стадии. Для устранения такого явления необходимо оптимизировать вязкостные характеристики растворов полиаминокислот, расход форполимера, а также скоростной режим процесса центрифугирования. Очевидно, что при этом образуется существенное количество отходов дорогостоящего полимерного материала.

Цель настоящей работы – решение проблемы утилизации ПАК, быстрогидролизующихся на воздухе в присутствии влаги, интенсивно поглощающей полярным апротонным растворителем. Причем, гидролитическая деструкция форполимеров протекает тем с большей скоростью, чем более разбавлен раствор высокомолекулярного соединения и выше температура. В этой связи повторное использование исходных растворов ПАК для нанесения слоев на подложки даже после дополнительных операций фильтрации исключено. Учитывая то обстоятельство, что ароматические полиаминокислоты любого химического строения синтезируют путем низкотемпературной поликонденсации ароматических диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот с образованием макромолекул, содержащих активные карбоксильные, амидо-, amino-, ангидридные функциональные группы с подвижными атомами водорода, способными реагировать, например, с эпоксидными циклами, приводя к их раскрытию, с последующими превращениями, представлялось целесообразным оценить влияние химического строения полиаминокислот на эффективность структу-

рирования эпоксидиановых олигомеров и возможность использования для их отверждения отходов производства изделий микроэлектронной техники – полиамидокислот, содержащих ароматические и циклоалифатические фрагменты в цепях макромолекул. Для исследования не пользовалась эпоксидиановая смола Э-41р, являющаяся продуктом сополимеризации низкомолекулярной эпоксидиановой смолы Э-40 с дифенилолпропаном, в раствор которой при перемешивании вводили расчетное количество раствора полиамидокислоты с получением однородной массы.

Полиамидокислоту синтезировали ацилированием 4,4'-динитродифенилового эфира диангидридом бицикло(2,2,2)окт-7-ен-2,3,5,6 тетракарбонной кислоты в смеси полярных апротонных растворителей (диметилформамид:диметилацетамид:N-метилпирролидон 1:1:1) при температуре не выше 10°C в течение 120-180 минут.

Из полученных пленкообразующих композиций, отверждаемых в процессе формирования покрытий раствором полиамидной смолы и смеси органических растворителей (марка Э-45) при температурах от 100 до 180°C в течение 60-160 минут формировали защитные покрытия на медных, стальных и стеклянных субстратах. Изучение физико-механических и адгезионных свойств полученных защитных покрытий на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной ПАК, макромолекулы которой включают циклоалифатические фрагменты с неопредельной связью в бициклической структуре молекул аддукта Дильса-Альдера, показало, что адгезия, твердость, стойкость к удару покрытий, формируемых на различных подложках (железо, медь, стекло) существенно улучшаются при оптимальных соотношениях ингредиентов пленкообразующих эпоксидиановых композитов, содержащих модификатор.

Адгезию определяли в соответствии с ГОСТ 15140-78 или ISO 2409 методом решетчатого надреза с обратным ударом. Твердость покрытий определяли с помощью индентора Бухгольца (определение сопротивления вдавливанию) и с помощью маятникового прибора 21241 МЛ в соответствии с ISO 1522-73.

Термическую стабильность – свойство полимерного пленкообразующего длительное время сохранять свои эксплуатационные характеристики, например, прочность под действием повышенных температур определяли с использованием результатов термогравиметрических исследований образцов пленкообразующих имидосодержащих эпоксидиановых композитов на приборе «Паулик-Паулик-Эрлей» фирмы «МОМ», Венгрия.

Улучшение эксплуатационных свойств, разработанных имидо-
содержащих пленкообразующих композитов достигается, по-
видимому, за счет того, что используемый полифункциональный ими-
досодержащий модифицирующий компонент – ПАК, содержащий в
своем составе карбоксильные, амидо-, amino-, ангидридные реак-
ционноспособные группы с подвижным атомом водорода, непредель-
ные связи бициклического диангида, эффективно структурирует
эпоксидиановый олигомер наряду с применяемым полиамидным от-
вердителем, обеспечивая синергизм его сшивающего действия, при-
водящего к формированию густосшитой сетчатой структуры защитно-
го покрытия с высокой адгезионной прочностью, физико-
механическими и термическими характеристиками.

Таким образом, на основании полученных результатов прове-
денных исследований предложена технология рециклинга отходов
циклолимида ароматической полиамидокислоты, содержащей цик-
лолифатические фрагменты в цепи макромолекул, путем их утилиза-
ции в процессе формирования защитных покрытий на металлических
поверхностях с использованием композитов на эпоксидиановой смо-
ле Э-41р, отверждаемой раствором полиамидной смолы марки Э-45.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Х. Ли, К. Невилл. Справочное руководство по эпоксидным
смолам – М.: Энергия, 1973. – 416с.
- 2 Крутько, Э.Т. Полиимиды. Синтез. Свойства. Применение /
Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук, А.А. Мартинкевич, Д.А. Дроздова –
М.: БИТУ, 2002. – 323 с.
- 3 Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные
материалы – Санкт-Петербург.: Профессия, 2006. – 623 с.