

5. Su W.P., Epstein A.J., Kim J. Optical and magnetic signatures of localized excitations in polyaniline //Synth. Metals. –1993. –Vol.57. –№2-3. –P.4326–4331.
6. Yaohua D., Shaolin M. Photoelectrochemical behaviour of polyaniline affected by potentials and pH of solutions /VElectrochim acta. –1991. –Vol.36. –№13. –P.2015–2018.
7. Oka O., Kiyohara O., Morita S., Yoshino K. Electrical and mechanical properties of crosslinked polyanilines //Synth. Metals. –1993. –Vol.55. –№ 2-3. –P.999–1004.
8. Laks B., Dos Santos D.A., Galvao D.S. Clustering effects in polyaniline chains //Synth. Metals. –1993. –Vol.57. –№2-3. –P.4507–4512.
9. Sherman B.Ch., Euler W.B., Force R.R. Polyaniline – a conducting polymer: electrochemical synthesis and electrochromic properties //J. Chem. Educ. –1994. –Vol.71. –№4. –P.A94–A96.
10. Tychinskaya L.Yu., Skakovskii E.D., Pykov S.V., Prokopchuk N.R. Nuclear dynamic polarization during photoirradiation of polymer films // 10th European symposium on polymer spectroscopy. –St.Peterburg. –1992. –P.B16.
11. Wan M. Absorption spectra of thin film of polyaniline //J. Polym. Sci. A. –1992. –Vol.30. –№4. –P.543–549.
12. Seok R.Ch., Jeon E.Y., Kirn J.H., Rhee J.H., Lee H. Photoexcitation of polyaniline and the derivatives //Synth. Metals. –1993. –Vol.55. –№1. –P.200–205.

УДК 776.17+655.226.2

И.И. Глоба, доцент; Э.Т. Крутько, доцент; Н.Р. Прокопчук, профессор

ФОТОРЕЗИСТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

The Analysis of the literature date on the thermostable polyimide photoresists has been done. The prospective ways of the future researches have been shown.

При производстве современных больших (БИС) и сверхбольших (СБИС) интегральных схем с многослойным монтажом элементов микрорельеф в слое резиста, полученный с помощью фотолитографии, может выполнять и функции межслойной изоляции. Однако в этом случае фоторезист должен быть и хорошим диэлектриком и термостойким материалом, который выдерживает температуру до 400–500°C, зачастую необходимую при проведении различных технологических операций. Проблема фоторезистов с хорошими диэлектрическими характеристиками не актуальна – в настоящее время уже существует достаточно большое число фоторезистов, имеющих хорошие электроизоляционные свойства. Но по второй критической характеристике – термостойкости – реально перспективными материалами фактически могут быть только светочувствительные ароматические полиимиды, имеющие высокую термостойкость, характеризующуюся 5%-ной потерей массы при 400°C, хорошие механические и электрофизические характеристики, приведенные в табл. 1.

Кроме того, полимеры этого класса отличаются высокой химической стойкостью, особенно к действию кислот, высокой радиационной стабильностью, а также тем, что все указанные свойства сохраняются в уникально широком температурном интервале, простирающемся от криогенных температур до 400°C. Все это открывает большие перспективы использования элементов электронных устройств, изготовленных с их использованием.

Механические и электрофизические свойства полиимидной пленки [1]

Наименование характеристики	Величина характеристики
Предел прочности при растяжении, Мпа	160–180
Относительное удлинение при разрыве, %	70–80
Тепловая усадка при 200 °С за 1 час, %	0,05
Электрическая прочность, кВ/мм	220–250
Тангенс угла диэлектрических потерь ($f=10^3$ Гц)	0,003
Диэлектрическая проницаемость ($f=10^3$ Гц)	3,0–3,5

Основой для разработки светочувствительных полиимидов в большинстве случаев служат форполимеры, т.е. полиамидокислоты (ПАК) – продукты конденсации диангидридов тетракарбонных кислот с диаминами, хотя эти форполимеры в растворах склонны к гидролизу и не стабильны при хранении.

Полиимидный диэлектрический микрорельеф на основе ПАК может быть создан с использованием двухслойной и однослойной технологии. При использовании двухслойной технологии полиимидный диэлектрический микрорельеф получают путем нанесения на слой частично имидизированной ПАК слоя электроно- или фоторезиста позитивного или негативного типа, проводят стандартную литографию резиста и одно-временное проявление резиста и нижнего слоя ПАК. Затем следуют операции удаления фоторезиста и высокотемпературной термообработки полиимидного рельефа [2]. Однако при этом может происходить деформация микрорельефа, и добиться его высокого разрешения, как правило, не удается. Кроме того, использование такой технологии приводит к существенному увеличению числа технологических операций. Поэтому более перспективными являются разработки, основанные на использовании однослойных фоточувствительных полиимидных композиций как позитивного, так и негативного типа.

Одной из первых попыток получить однослойную негативную фоторезистную композицию на основе раствора ПАК является предложение добавлять в раствор ПАК в N-метилпирролидоне раствор бихромата калия в диметилсульфоксиде [3]. Слой такой композиции наносили на подложку центрифугированием, сушили и экспонировали светом в диапазоне 350–530 нм. Негативный рельеф проявляли смесью дихлорэтана и N-метилпирролидона, имидизацию проводили ступенчатым подъемом температуры от 200 до 400 °С. Однако нестабильность раствора такой композиции, сохраняющейся не более суток, и то, что введение неорганического компонента ухудшает электрофизические характеристики рельефного диэлектрического слоя, сильно ограничивает возможности ее практического использования.

Негативное изображение шаблона возникает, как показано в [4], и при экспонировании самих ПАК и их солей, так как при этом образуются соединения, трудно растворимые в проявителе. Их светочувствительность повышается при добавлении до 6% различных кетонов, оиевых солей, эфиров бензоина, однако она, как правило, недостаточна для практического применения таких композиций.

Особенно перспективным представляется направление, использующееся при разработке полиимидных и других термостойких фоторезистов в последние 15 лет. Оно состоит в создании фотополимеризующихся композиций путем частичной этерификации ПАК по карбоксильным группам ненасыщенными соединениями, что

приводит к появлению в боковых цепях ПАК β -гидроксиэтилметакрилоильных, аллильных или других ненасыщенных остатков, способных полимеризоваться при экспонировании излучением УФ- или видимого диапазона [5–7]. Это приводит к тому, что экспонированные участки пленки ПАК, нанесенной на подложку, теряют растворимость в проявителе – смеси органических растворителей. Рельеф, полученный после проявления, далее подвергают термообработке при 320–340°C, при которой эфирные связи разрушаются, образуется полиимидная структура, а выделившиеся спирты испаряются.

Для повышения светочувствительности и разрешающей способности композиций такого типа в них дополнительно вводят некоторые количества N-фенилмалеинимида, азидосульфанилмалеинимида, кетона Михлера [8].

Фоторезист с термостойкостью до 400°C на основе полиамидоимида [18] получен путем прививки к концевым группам макромолекул ненасыщенных, например, глицидилметакрилатных остатков, способных фотополимеризоваться при экспонировании УФ-излучением.

В качестве позитивного термостойкого резиста предложено использовать композиции, состоящие из примерно равных количеств ПАК и нафтохинондиазидов. Растворы таких композиций наносят на подложку центрифугированием, сушат для удаления растворителя, экспонируют УФ-светом через шаблон, проявляют в водном растворе сильного неорганического или органического основания, засвечивают весь рельеф для разрушения в нем нафтохинондиазида и проводят термическую имидизацию. Наиболее высокая чувствительность композиций достигается при использовании в них нафтохинондиазидов, соединенных с остатком дигидроабиетиновой кислоты сульфамидной связью. Если в такую композицию дополнительно вводят полиамидофенол, полученный из изофталоилхлорида и 4,4-диамино-3,3-дигидроксибензола или 4,4-диамино-3,3-дигидроксибензола эфира, могут быть получены микрорельефы, выдерживающие температуру до 550°C.

Разработана и изучена светочувствительная композиция позитивного типа на основе полиизоимида в качестве полимерной матрицы и 2,3,4-три (1-оксо-2-диазонафтохинон-4-сульфонилокси)бензофенона (Д4СБф) в качестве фоточувствительной компоненты [9]. Полиизоимид был синтезирован реакцией полиприсоединения 4,4'-гексафторизопропилен-бис-(фталевого) ангидрида (6ФДА) и 3,3'-диаминодифенилсульфона с последующей обработкой трифторацетангидридтриэтиламина в N-метил-2-пирролидоне (NMP). Полученная полиизоимидная (ПИИ) пленка обладает прекрасной УФ-прозрачностью и хорошо растворима в широком ряду органических растворителей. Было изучено поведение ПИИ-пленки, содержащей 20 мас.% Д4СБф при растворении после облучения и отверждения. Показано, что скорость растворения экспонированной части \sim в 80 раз быстрее, чем неэкспонированной, что объясняется фотохимической реакцией Д4СБф в полимерной пленке. Фоточувствительная полиизоимидная композиция обладает чувствительностью 250 мДж·см⁻² и контрастностью 2,4 при длине волны 435 нм. Проведенный сравнительный термический анализ пленок выявил, что присутствие в системе Д4СБф в качестве фотореактивного соединения не влияет на термические свойства конечного полиимида, так как при высокотемпературной обработке и последующем проявлении Д4СБф удаляется из системы, не вызывая существенных изменений в пленке.

Возможность получения фоточувствительных полиимидов, содержащих нелинейные оптические хромофорные группировки, придающие электрооптические свойства, рассмотрена в работе [10]. С этой целью в полиамидокислоту, синтезированную на основе пиромеллитового диангида, бис-4-аминофенилового эфира (ДФО) и N,N'-[бис(п-аминофенил)амино]азо-4'-нитробензола, добавляли 30 мас.% 2,3,4-три (1-оксо-2-диазонафтахинон-5-сульфонилокси) бензофенона (5-ДНХ) в качестве функционализированного фотореактивного соединения (поглощение в интервале 300-450 нм). Анализ ТГА-кривых полиимидных пленок, полученных после проявления, и пленок, термообработанных в течение 30 мин при 250°C, показал, что 5-ДНХ эффективно удаляется из отвержденной системы при 300°C, не нарушая при этом хорошей термической стабильности полиимидной пленки, как и в предыдущем случае.

На практике часто ряд фотолитографических операций (например, вскрытие контактных окон) выгоднее осуществлять при использовании негативных фоторезистов, хотя последние, как правило, уступают позитивным фоторезистам по разрешающей способности. Отсутствие равноценных негативных фоторезистов обусловило появление так называемой инверсной фотолитографии, благодаря которой негативное (инвертированное) изображение получается на позитивных фоторезистах.

Важным преимуществом технологии инвертирования изображения является возможность управления формой профиля проявленного рельефа, обеспечения точного воспроизведения заданных размеров в проявленном рельефе и прямоугольной формы профиля. По инверсной технологии можно достаточно легко при необходимости, например при реализации взрывной литографии, получить и отрицательный клин проявления. Существенным преимуществом инверсной технологии фотолитографии является, несомненно, и возможность сокращения ассортимента фоторезистов. В работах [10, 11] показана возможность получения негативных полиимидных резистов методом инвертирования изображения при добавлении в светочувствительную композицию позитивного типа инвертирующих добавок, в частности триазола.

В настоящее время исследования в области создания светочувствительных полиимидных композиций широко проводятся ведущими фирмами мира, занимающимися разработкой полиимидных материалов (Siemens, Toke, Hitachi, Merck, Du Pont). Некоторые материалы уже используются, и их характеристики представлены в табл. 2 [12].

Несмотря на многочисленные патенты и публикации в научной литературе в настоящее время отсутствуют научно обоснованные подходы к целенаправленному созданию фоторезистивных материалов на основе полиимидов. Подбор композиций, как правило, осуществляется эмпирически. В этой связи целесообразны исследования, связанные с изучением закономерностей синтеза полиимидов, их химической модификации, кинетических аспектов формирования трехмерной структуры под действием УФ-облучения в зависимости от многих факторов – величины молекулярной массы полимера, природы растворителя и инициатора, толщины слоя, интенсивности УФ-воздействия и его продолжительности. В плане практического использования полиимидных композиций весьма актуальны научные исследования, направленные на улучшение разрешающей способности полиимидных композиций, повышение их светочувствительности, улучшение адгезионной прочности.

Широко проводятся исследования в этом направлении в лаборатории перспективных полимерных материалов университета Монпелье-2, возглавляемой профессором М. Абади, например исследования по созданию и изучению полиимидных композиций

с использованием в качестве сшивающих компонентов метакриловых производных полиаминокислот (ПАК) [13-14].

Таблица 2

Характеристики фоточувствительных полиимидов различных фирм

Характеристика	UR-3100 (Toke)	Hitachi	HTR 3-100 (Merck)	PD PI-2701-D (DuPont)
Вязкость, Па·с (при 298 К)	1,0	—	0,480	0,8-1,3
Содержание смолы, %	1,7	—	44	34
Концентрация ионов натрия, 10^{-4} %	0,4	—	< 1	—
Чувствительность, мДж/см ²	250	100	15-25	11,5
Температура начала разложения, °С	450	450	400	560
Предел прочности при растяжении, Па	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	—	—
Удельная диэлектрическая проницаемость на частоте 1 кГц	3,2	3,0	3,5	—
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,0018	0,0022	—	—
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	$1,3 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$	—
Электрическая прочность изоляции, В/мкм	307	275	100	—
Разрешающая способность, мкм (при толщине 1 мкм)	2	2	≤ 1	—

Получение акриламидных производных полиаминокислот осуществляют по следующей схеме:

1. Синтез ПАК с концевыми ангидридными группами:

2. Присоединение к макромолекулам ПАК с концевыми ангидридными группами, полученной на первой стадии, заместителей, содержащих акриламидные, акрилат- и глицидилметакрилатные группы путем порционного введения расчетных количеств акриловых мономеров в растворы ПАК в полярных апротонных растворителях с последующим перемешиванием в температурном интервале 290 – 313 °С в течение 3 – 5 ч.

3. Введение в состав растворов полученных модифицированных ПАК светочувствительной добавки.

Изучены пленкообразующие свойства синтезированных форполимеров. Исследование влияния величины молекулярной массы ПАК на ее пленкообразующую способность показало, что потеря пленкообразования композиций наблюдается при величине $\eta_{уд}$ ПАК менее 0,1.

Исследования фоторезистивных свойств ПАК, модифицированных таким способом, проводили на образцах пленок толщиной 0,5 – 1,0 мкм, которые получали центрифугированием их растворов на подложках. Толщины пленок задавалась скоростью центрифугирования. При этом учитывалась величина молекулярной массы ПАК и концентрация раствора полимера.

Таким образом, проведенное изучение литературных и патентных источников показывает перспективность проведения исследований по созданию термостойких фоторезистивных материалов, в частности, с использованием акриламидных и акрилатных производных ПАК, для различных высокотехнологичных областей применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полиимиды – класс термостойких полимеров/ Под ред. чл.-корр. АН СССР М.М.Котона. –Л.: Наука, 1967.
2. Патент 1585299 Великобритании. МКИ G 03F 7/00. G 03 C 1/70 // Способ изготовления рельефных структур / Беер М. Заявлено 26.3.1974; Опубликовано 10.12.1975.
3. Kerwin R.E., Goldrich M.R. Thermally stable photoresist polymer // *Polymer Eng. and Sci.* –1971. –Vol.11. – №5. –P. 425–430.
4. Kataoka I., Shoji F., Takemoto I., Obara I., Kojimo M., Yokono H., Isogai T. Characteristics of a highly photoreactive polyimide precursor / “*Polyimides. Synth., Characterisat. and Appl. Proc.*”. 1st Techn. Conf., Ellenvill. N.-Y., 10-12 Nov., 1982. –Vol. 2. – New York; London. –1984. –P.933–945.
5. Shen W.-H. Yo A.-Y., Gong B.-M. Deep ultraviolet characteristics of a photosensitive polyimide.// “*Polyimides. Synth., Characterisat. and Appl. Proc.*”. 1st Techn. Conf., Ellenvill. N.-Y., 10–12 Nov. , 1982. –Vol. 2.– New York; London. –1984. –P. 947–954.
6. Merren H.J., Klug R., Hartner H. New developments in photosensitive polyimides//“*Polyimides. synth., Characterisat. and Appl. Proc.*”. 1st Techn. Conf., Ellenvill. N.-Y., 10–12 Nov., 1982. Vol. 2^a. –New York; London. –1984. –P. 919–931.
7. Заявка 3411697 ФРГ. МКИ G 03F 7/00. G 03 C 1/70 // Способ изготовления полиимидных и полииндолохиноназолиндионных рельефных структур / Р. Хестлер. Заявлено 29.3.1984, № Р 3411697; Опубликовано 10.10.1985.
8. Заявка 59-108031 Японии, МКИ С 08G 73/10 // Светочувствительные полиимиды / Ц.Накано, Х. Ясуно, К. Нисио. Заявлено 13.12.1982, № 57-218088; Опубликовано 22.05. 1984.
9. Fouassier A.P. Les systemes photosensibles dans les precedes de reticulation sous UV: reactivite photochimique // *Double-liais* 1985. –Vol.35. –P. 356-357.
10. Глоба И.И. Позитивно-негативные фоторезисты в технологии литографии / Тез. докл. на II Всесоюзн. конф. “Микролитография.” –Черноголовка, 1990.
11. Глоба И.И., Прокопчук Н.Р. Позитивно-негативные фоторезисты в технологии литографии //Тез. докл. на Междунар. научн.-техн. конф. “Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности”. –Мн., 1999.
12. Гончарова Т.С. Полиимидные пленки в качестве межслойных изолирующих и пассивирующих слоев ИС // *Зарубежная электронная техника. Научно-технический сборник обзоров.* –1989. –№8.-С. 53–83.
13. Abadie M.J. Photosensitive polyimides synthesis and applications // *Roum. Chem. Q.Rev.* –1995.–Vol.3. –№3. –P.229–246.
14. Abadie M. J. La cinetique pour les produits photosensibles // *Europ. Coat. Journal.* – 1993. –№ 7. –P.517–525.