

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ «ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ ИМ.
Б.П. КОНСТАНТИНОВА НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

МАРФИЧЕВ

Алексей Юрьевич

**НОВЫЕ ПОЛИ(ϕ -ГИДРОКСИАМИДЫ) КАК ПОЛИМЕРНЫЕ
СОСТАВЛЯЮЩИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Рамш Станислав Михайлович

Гатчина

2026

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

БИС – большая интегральная схема;
ВМС – высокомолекулярные соединения;
ДМАА – *N,N*-диметилацетамид;
ДМФА – *N,N*-диметилформамид;
ДМСО – диметилсульфоксид;
ИК – инфракрасный;
ИПС – изопропиловый спирт;
ИФХ – изофталоилхлорид;
МИС – монолитная интегральная схема;
ММР – молекулярно-массовое распределение;
N-МП – *N*-метил-2-пирролидон;
ПАК – полиамидокислота;
ПИ – полиимид;
ПОА – поли(*o*-гидроксиамид);
ПАГА – поли(амидо-*o*-гидроксиамид);
СБИС – сверхбольшая интегральная схема;
со-ПОА – сополимер поли(*o*-гидроксиамида);
ТГА – термogrавиметрический анализ;
ТМАГ – тетраметиламмония гидроксид;
УФ – ультрафиолетовый;
ЭПХ – эпихлоргидрин;
ЯМР – ядерный магнитный резонанс;
6-FAP – 4,4-(гексафторизопропилиден)-бис(*o*-аминофенол);
t-BOC – трет-бутоксикарбонил;
DIAS – дифенилиодония-9,10-диметоксиантрацен-2-сульфонат;
PTMA – (5-пропилсульфонилоксиимино-5H-тиофен-2-илиден)-(2-метилфенил)ацетонитрил;
TVEB – 1,3,5-трис[(2-винилокси)-этокси]бензол;

ОВНВ – гидрокси-бис(3,4-дигидроксиметил)бензол;

TSA – *p*-толуолсульфокислота;

S-4DNQ – 1-(1,1-бис[4-(2-диазо-1-(2H)-нафталинон-4-сульфонилокси)-фенил]этил)-4-(1-[4-(2-диазо-1(2H)нафталинон-4-сульфонилокси)фенил]-метилэтил)бензол;

ПВДФ – поли(винилиденфторид);

МВНР – 4,4-метиленбис-[2,6-ди(гидроксиметил)]фенол.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	2
ВВЕДЕНИЕ.....	2
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	18
1.1. Общие представления о полимерных светочувствительных композициях	18
1.2. Негативные фоторезисты	20
1.3. Позитивные фоторезисты.....	21
1.3.1. Нафтохинондиазидные производные, применяемые в светочувствительных композициях	23
1.3.2. Полимерные составляющие термостойких фоторезистов	27
1.3.2.1. Светочувствительные композиции на основе полиамидокислот	28
1.3.2.2. Светочувствительные композиции на основе поли(о-гидроксиамидов)	33
1.3.3. Полимерные композиты с сегнетоэлектриками	43
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	48
2.1. Исходные вещества и вспомогательные реактивы.....	48
2.2. Методы синтеза	49
2.2.1. Синтез 5,5'-метиленбис(2-аминофенола)	49
2.2.2. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида) – ПОА (I).....	49
2.2.3. Синтез поли-(N-(5-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)-2-гидроксифенил)бензамида) – ПОА (II)..	50
2.2.4. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(5-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)-2-гидроксифенил)бензамида) – со-ПОА (III)	51

2.2.5. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(2-гидрокси-5-(4-гидроксибензоил)фенил)бензамида) – со-ПОА (IV).....	52
2.2.6. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(4-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-фенилпропан-2-ил)фенил)бензамида) – ПАГА (V).....	53
2.2.7. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(4-феноксифенил)бензамида) – ПАГА (VI).....	54
2.2.8. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(4-(3-феноксифенокси)фенил)бензамида) – ПАГА (VII).....	55
2.2.9. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамид)-со(N-(3-(1,1,3,3-тетраметил-3-пропилдисилоксанил)пропил)бензамидов) – ПАГА (VIII-XII)	55
2.3. Получение порошкообразных образцов полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-XII)	56
2.4. Формирование пленок полимеров и сополимеров на полупроводниковом субстрате и оценка их адгезии.....	56
2.5. Приготовление светочувствительных композиций (фоторезистов) и формирование микрофоторельефа на полупроводниковом субстрате	58
2.6. Определение индексов термостойкости полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X) в порошках, пленках и пленках фоторезистов на полупроводниковом субстрате	60
2.6.1. Порошкообразные образцы	60
2.6.2. Пленки полимеров и фоторезистов, сформированные на субстрате	60
2.7. Подготовка образцов пленок полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X) и измерение их электрофизических параметров	61

2.8. Приготовление пленкообразующих композитов сегнетоэлектрик/полимер на основе ПОА (I), ПАГА (V) и ПАГА (X)	61
2.9. Подготовка образцов пленок композитов сегнетоэлектрик/полимер на основе ПОА (I) , ПАГА (V) и ПАГА (X) и измерение их электрофизических параметров	62
2.10. Методы исследования	63
2.10.1. Анализ структуры синтезированных соединений	63
2.10.2. Методы гидродинамики и оптики	64
2.10.2.1. Методика фракционирования	64
2.10.2.2. Вискозиметрия	65
2.10.2.3. Поступательная диффузия	67
2.10.3. Исследование молекулярно-массовых характеристик ПОА (I) методом эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии	69
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	70
3.1. Синтез гомо- и сополимеров	72
3.1.1. Синтез 5,5'-метиленис(2-аминофенола)	72
3.1.2. Синтез поли(о-гидроксиамидов)	74
3.1.2.1. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида) – ПОА (I)	74
3.1.2.2. Синтез поли-(N-(5-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)-2-гидроксифенил)бензамида) – ПОА (II) и сополимерных поли(о-гидроксиамидов) – со-ПОА (III, IV)	75
3.1.3. Синтез сополимерных поли(амидо-о-гидроксиамидов) – ПАГА (V-VII)	77
3.1.4. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамид)-со(N-(3-(1,1,3,3-тетраметил-3-пропилдисилоксанил)пропил)бензамидов) – ПАГА (VIII-XII)	78
3.2. Оценка пленкообразующих свойств и адгезии пленок ПОА (I, II) со-ПОА (III, IV) и ПАГА (V-XI) к подложкам	80

3.3. Светочувствительные композиции на основе полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X, XI) и светочувствительного компонента Posylux 2402.....	81
3.4. Термостойкость полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X) в порошках, пленках и пленках фоторезистов на подложке	85
3.5. Исследование электрофизических параметров пленок полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X) на подложке.....	89
3.6. Исследование электрофизических параметров пленок композитов сегнетоэлектрик/полимер по основе ПОА (I), ПАГА (V) и ПАГА (X)	90
3.7. Исследование молекулярно-массовых и конформационных характеристик поли(о-гидроксиамида) ПОА (I), поли(амидо-о-гидроксиамида) ПАГА (V) и кремнийсодержащего поли(амидо-о-гидроксиамида) ПАГА (X).....	94
3.8. Свойства пленочного микрофоторельефа, сформированного на подложке из композиций на основе поли(о-гидроксиамидов) и поли(амидо-о-гидроксиамидов) после термической обработки	97
ВЫВОДЫ.....	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	102
Приложение 1	123
Приложение 2	124
Приложение 3	125

ВВЕДЕНИЕ

Ключевыми материалами в микроэлектронике, с помощью которых обеспечивается задание топологии будущей микроминиатюрной структуры (микро рельефа) при создании микросхемы, являются фоторезисты. Это могут быть пленкообразующие полимеры, содержащие определенные функциональные группы, чувствительные к различным видам актиничного излучения и меняющие свои свойства после воздействия излучения, или полимерные композиции, дополнительно содержащие, наряду с полимерной составляющей, вещества с такими группами.

При использовании композиции полимер/светочувствительный компонент при экспонировании сформированных из нее пленок за счет фотохимической реакции меняется структура светочувствительного соединения и, как следствие, гидрофобность пленки в экспонированных участках. Формирование рельефного изображения в фоторезистной пленке достигается за счет различия в растворимости неэкспонированных и экспонированных участков пленки.

Фоторезисты выполняют, как правило, две функции: с одной стороны, являясь светочувствительными материалами, они позволяют создавать рельеф (рисунок) на полупроводниковой структуре (субстрате), где формируется микросхема, а с другой - защищают технологический слой при травлении материала субстрата. При работе с обычными фоторезистами на основе, например, фенолформальдегидных смол, полученный с их помощью фоторельеф используется, в основном, только для переноса заданного рисунка в материал полупроводниковой структуры, после чего фоторезистный слой удаляется [1–4].

Наряду с этим, стандартным подходом технологии создания многослойных микросхем для приборов нового поколения предполагают сохранение сформированного фоторельефа в действующем приборе в качестве межслойной изоляции, защитного покрытия, планаризационной или

конформной структуры, проведение напыления слоев металлов, припайку контактов и выводов и другие технологические операции, что требует наличия у пленочного фоторельефа высоких термо-, хемо-, плазмо- и радиационно-стойких свойств.

Специфика и условия проведения таких операций с использованием пленок микронной и субмикронной толщины, сформированных на полупроводниковом субстрате из полимерных светочувствительных композиций, выдвигает к пленкам комплекс разнообразных требований по эксплуатационным параметрам:

- композиции должны обладать пленкообразующими свойствами;
- сформированные пленки должны иметь адгезию к полированным подложкам различной химической природы;
- пленки должны быть чувствительными к одному из видов облучения и одновременно обладать высокой темновой стабильностью;
- у пленок должна наблюдаться резкая дифференциация в растворимости экспонированных и неэкспонированных участков;
- прозрачность полимерной матрицы не должна сопровождаться светорассеянием, что важно для точной передачи рисунка шаблона на поверхность полупроводниковой структуры;
- пленки должны иметь: повышенную термостойкость, высокие электрофизические параметры – низкую диэлектрическую проницаемость и низкие электрические потери, а также стойкость в агрессивных кислотных или щелочных средах, применяемых при вытравливании незащищенных полимерным фоторельефом участков полупроводниковой подложки.

Эти требования к покрытиям могут быть удовлетворены композициями с определенным сочетанием свойств как полимерной основы, так и чувствительной к определенному виду излучения компоненты. Потребности современной электроники не могут быть обеспечены набором только однокомпонентных материалов. Конструктивный путь решения проблемы – создание органо-неорганических композитов, свойства которых не только

суммируют свойства компонентов, но могут включать дополнительные функциональные возможности, связанные с процессами, происходящими на границе раздела наполнитель/полимер.

Среди актуальных направлений можно выделить получение термостойкого композитного (сегнетоэлектрик/полимер) пленочного диэлектрика с термостабильным повышенным значением диэлектрической проницаемости (ϵ') и пониженным значением тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) пленок, для создания пленочных конденсаторных структур, в том числе встроенных конденсаторов интегральных схем [5–8].

В зависимости от природы и технологии получения сегнетоэлектрика и его концентрации в композите, эти величины находятся в пределах ϵ' 40–200, $\text{tg}\delta$ 0.04–0.08 при степени загрузки полимера наполнителем до 30 %. Увеличение степени загрузки композита наполнителем до 40–45 % позволяет повысить значение (ϵ') до 430, но при этом ожидаемо возрастает и $\text{tg}\delta$ до значений 0.1 и выше [9–13].

Важным технологическим ресурсом композитов для достижения результата при использовании одного и того же сегнетоэлектрика является возможность варьировать в широких пределах параметры и функциональное назначение создаваемых гетерофазных нанокомпозитов путем изменения строения и свойств полимерной матрицы, которая ответственна за уровень адгезии к подложкам различной химической природы, диэлектрические параметры, а также за формирование границы раздела полимерная матрица/зерно наполнителя [14–17].

Свойства полимерного нанокомпозита самым существенным образом зависят не только от состава и концентрации введенного наполнителя, материала полимерной матрицы, но и от размера зерна нанодисперсного наполнителя [18, 19], уровня возможной его агрегации в композите, гомогенности распределения наполнителя в матрице [20–25]. Все это создает предпосылки для возможности управления свойствами изготавливаемых композитов.

В связи с этим, поиск новых пленкообразующих составляющих для получения светочувствительных материалов с высокими диэлектрическими параметрами и гетерофазных нанокомпозитов на их основе, способных длительное время сохранять свои эксплуатационные свойства при воздействии высоких и низких температур, различных химических агентов, влажности, повышенного уровня радиации и других факторов, весьма актуален и является важной задачей химии высокомолекулярных соединений (ВМС), прикладной фотохимии и микроэлектроники. Такие материалы чрезвычайно востребованы не только в микроэлектронике, но и в таких областях техники как опто- и акустоэлектроника, нелинейная оптика.

В 1982 г. в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) впервые в стране были начаты работы по созданию пленкообразующих светочувствительных материалов для создания межслойных диэлектрических слоев в многослойных микросхемах. Базовая светочувствительная композиция, включающая полимерную составляющую поли(*o*-гидроксиамид) ПОА (I) – продукт реакции поликонденсации (5,5'-метиленис(2-аминофенола) с изофталойлхлоридом, и светочувствительный компонент нафтохинондиазидного типа использовалась на микроэлектронных производствах СССР и позднее – России. Первые результаты были опубликованы в работах [26–29]. Данная светочувствительная композиция, пленки которой обладали высокими диэлектрическими параметрами, с успехом применялась в качестве межслойного органического диэлектрика и защитного покрытия в многослойных больших интегральных схемах (БИС) и сверхбольших интегральных схемах (СБИС), заменяя импортные аналоги и неорганические диэлектрики [30–33].

Однако пленки поли(*o*-гидроксиамида) ПОА (I), обладая уникальными свойствами, имели ряд недостатков, в частности, недостаточную адгезию к кремнийсодержащим полупроводниковым субстратам SiO_2/Si , Si_3N_4 , в некоторых случаях не обладали достаточной термостойкостью, чтобы

выдержать операции напыления металлов в многослойных схемах и припайку контактных выводов.

Цель работы – разработка новых пленкообразующих термо- и хемостойких полимерных составляющих на основе со-поли(*о*-гидроксиамидов) и со-поли(амидо-*о*-гидроксиамидов) для создания светочувствительных композиций с улучшенной адгезией формируемых из них пленок к кремнийсодержащим подложкам, высокими электроизоляционными и прочностными свойствами, пригодных для использования в органических межслойных диэлектриках, а также в композитах сегнетоэлектрик/полимер для создания встроенных конденсаторных структур, формируемых на полупроводниковых субстратах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

- Получить ряд новых сополимерных поли(*о*-гидроксиамидов) (**ПОА**) и поли(амидо-*о*-гидроксиамидов) (**ПАГА**), в которые, наряду с базовым фрагментом - 5,5'-метиленбис(2-аминофенолом), введены фрагменты, способные улучшить адгезию, термостойкость и электрофизические характеристики пленок, сформированных из этих сополимеров на подложках.
- Провести комплексное исследование пленок сополимеров, чтобы оценить, насколько модификация улучшает эксплуатационные характеристики материала, и оценить возможности их использования в качестве межслойного диэлектрика и защитного покрытия в многослойных интегральных схемах.
- Для сополимеров, оптимальных для нанесения покрытий и трансформации их свойств при формировании позитивных микрорельефов или встроенных конденсаторов, изучить конформационные характеристики и определить интервал молекулярных масс.
- Получить светочувствительные композиции на основе синтезированных полимерных составляющих – поли(*о*-гидроксиамидов) и

поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) - и разработать условия формирования в их пленках микрофоторельефа.

- С использованием синтезированных полимерных связующих и керамического наполнителя ЦТСНВ-1 разработать способ получения композитов сегнетоэлектрик/полимер, способ формирования из них пленок на подложках, оценить электрофизические параметры сформированных пленок для создания на их основе встроенных конденсаторов.

Методы исследования. При синтезе мономеров и полимеров использовали современные методы органического синтеза. Исследования структуры и свойств полимеров осуществляли с применением методов ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии и термогравиметрического анализа.

Изучение конформационных характеристик и определение интервалов молекулярных масс сополимеров проводили методами молекулярной гидродинамики и вискозиметрии.

Формирование пленок полимеров и фоторезистов проводили Spin coating методом на рабочих пластинах, используемых в микроэлектронных производствах. Адгезия сформированных пленок оценивалась методом решетчатого надреза по отслаиванию квадратов пленки на липкую ленту марки SP3007.

При формировании конденсаторных структур для измерения электрофизических параметров пленок для создания нижнего электрода использовали метод высокочастотного магнетронного распыления платины. Систему верхних электродов на сформированное диэлектрическое покрытие наносили методом ионно-плазменного напыления через теньевую маску.

Научная новизна работы:

- Впервые получен ряд новых сополимерных поли(*o*-гидроксиамидов) и поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) для использования в качестве полимерных составляющих высокотермостойких светочувствительных композиций различного назначения.

- Путем комплексного изучения синтезированных сополимеров – пленкообразующих свойств, термостойкости и электрофизических характеристик термообработанных пленок, выявлены зависимости структура – свойства при изменении молекулярной структуры вводимых в реакцию поликонденсации диаминов, а также найдены их оптимальные мольные соотношения с базовым диамином, что позволило улучшить электрофизические характеристики полимерных пленок.
- Получены и изучены новые светочувствительные композиции и показано, что они могут быть использованы для формирования термо-, хемостойкого диэлектрического микрофоторельефа на подложках, используемых в микроэлектронике.
- На основе базового полимера – поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида – и синтезированных поли(амидо-гидроксиамидов) с кремний- и фторсодержащими фрагментами получены новые пленочные композиты сегнетоэлектрик/ПОА, сегнетоэлектрик/ПАГА с повышенными значениями диэлектрической проницаемости ϵ' до 185. Показано, что исследованные варианты модификации полимерной матрицы сегнетоэлектриком не приводят к росту уровня электрических потерь в композитных пленках.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- Синтезированы новые пленкообразующие полимерные составляющие – поли(*o*-гидроксиамиды) и поли(амидо-*o*-гидроксиамиды) –, пленки которых имеют хорошую избирательную адгезию к различным подложкам, используемым в микроэлектронике, и высокие диэлектрические параметры после термообработки.
- На основе синтезированных полимеров разработаны высокотермостойкие светочувствительные композиции, которые в рамках импортозамещения широко востребованы отечественной микроэлектронной промышленностью в качестве межслойных органических диэлектриков и

защитных покрытий при создании многослойных микросхем для приборов нового поколения.

- На основе синтезированных поли(*o*-гидроксиамидов и поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) получены гетерофазные композиты для встроенных пленочных конденсаторов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Реакцией сополиконденсации изофталойлхлорида со смесью (5,5'-метиленбис(2-аминофенола) и диаминов или диаминодигидроксипроизводных ароматического ряда с различными мостиковыми фрагментами при подобранном оптимальном соотношении диаминных мономеров получены новые пленкообразующие полимерные составляющие, пленки которых после термообработки имеют более высокие показатели по термостойкости, диэлектрическим характеристикам и адгезии к используемым в микроэлектронике субстратам в сравнении с пленками базового поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида).
- На основе светочувствительного компонента нафтохинондиазидного типа и синтезированных сополимерных поли(*o*-гидроксиамидов) и поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) с оптимальным соотношением диаминных мономеров получены новые высокотермостойкие светочувствительные композиции, которые позволяют формировать адгезионно-прочный диэлектрический микрофоторельеф, предназначенный для использования в качестве межслойного органического диэлектрика в многослойных микросхемах.
- Введение сегнетоэлектрика в базовый поли(*o*-гидроксиамид) и поли(амидо-*o*-гидроксиамиды) с кремний- и фторсодержащими фрагментами позволило получить композитные пленки с высоким значением диэлектрической проницаемости ϵ' до 185 при сохранении низкого уровня диэлектрических потерь, что обусловлено диэлектрическими характеристиками используемых полимерных матриц.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях и симпозиумах: Научная конференция, посвященная 186-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) «Технологический институт – традиции и инновации» (Санкт-Петербург, 2014); Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии" (Новосибирск, 2017); VII Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ - 2017» (Санкт-Петербург, 2017); XXIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Республика Марий Эл, Волжский район, пос. Яльчик, 2017); 9th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems. (St. Petersburg, Peterhof, 2017); Четырнадцатая Международная Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2017); VII Научно-техническая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя Науки-2018» (с международным участием) в рамках мероприятий, посвященных 190-летию со дня основания Технологического института (Санкт-Петербург, 2018); Всероссийская научная конференция с международным участием III Байкальский Материаловедческий форум (г. Улан-Удэ - оз. Байкал, 2018); Первый молодежный международный конгресс «Современные материалы и технологии новых поколений» (Томск, 2018).

Обоснованность и достоверность результатов работы обеспечивается использованием современных методов синтеза и исследования органических соединений и полимеров на их основе и подтверждается хорошей воспроизводимостью полученных результатов, а также их соответствием имеющимся литературным данным.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 статей в отечественных и зарубежных журналах и получено 9 патентов РФ. Результаты исследований представлены в 12 тезисах научных докладов.

Личный вклад автора

Диссертант непосредственно участвовал во всех составляющих работы: постановке задач, информационном поиске, экспериментальных исследованиях, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, а также в подготовке докладов, патентов и статей.

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения в п. 4 (химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия), в п. 9 (целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники).

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы (163 наименований). Материал изложен на 127 страницах и включает 15 таблиц, 45 рисунков и 3 приложения.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общие представления о полимерных светочувствительных композициях

Развитие современной микроэлектроники обусловлено совершенствованием технологии производства и уменьшением числа последовательных технологических операций при создании полупроводниковых приборов, в результате которых из исходной кремниевой пластины получают готовые интегрированные электронные компоненты. Подсчитано, что третья часть производственных затрат приходится на литографические и высокотемпературные процессы, остальные затраты идут на размещение кристаллов в корпусах и расширенное электрическое тестирование всех компонентов. Операции по изготовлению полупроводниковых приборов включают жидкостные процессы, связанные с фотолитографией, и высокотемпературные процессы, которые делятся на три основные операции:

- химическое осаждение, плазменное или термическое напыление металлических пленок на рельефный субстрат;
- выращивание маскирующих слоев путем термического окисления кремния;
- диффузия или имплантация примесей-ионов элементов V группы через окна в маскирующем фоторезисте или сформированном тем или иным способом оксиде кремния.

Светочувствительные композиции (фоторезисты), используемые для создания топологии микросхемы, включают пленкообразующие полимеры, фотосенсибилизированные введением специальных групп или низкомолекулярных добавок, чувствительных к различным видам излучения. Каждый из компонентов фоторезиста выполняет определенную функцию в процессе формирования микрофоторельефа (Таблица 1).

Таблица 1 – Основные функции компонентов фоторезиста

	Полимерное составляющее	Компонент, чувствительный к излучению
Функции	Пленкообразование. Адгезия пленок к субстрату. Термостойкость пленок. Стойкость пленок к травлению химическими реагентами. Плазмостойкость пленок. Диэлектрические свойства пленок.	Чувствительность к используемому виду излучения в определенном спектральном диапазоне с образованием новых химических соединений.

В зависимости от молярного коэффициента экстинкции светочувствительного соединения на длине волны используемого источника излучения, содержание этого компонента в композиции составляет от 2 до 20 мас.% от массы сухого полимера, содержащегося в композиции.

Формирование изображения в пленке на полупроводниковом субстрате осуществляется с помощью фотолитографических процессов с использованием позитивных или негативных фоторезистов [34–37]. Изображение в пленке формируется при ее освещении УФ светом или актиничным излучением высокой энергии через маску с соответствующим рисунком, последующем проявлении скрытого изображения органическим растворителем или водно-щелочным раствором и термической обработке полученного полимерного микрорельефа [38–42].

Принцип создания негативных и позитивных изображений под действием света отражен на Рисунке 1. В основе фотолитографического метода формирования фоторельефа в пленке лежит воздействие света на светочувствительный компонент фоторезиста на участках слоя, не защищенных маской (шаблоном), в результате которого происходит изменение физико-химических свойств этого вещества на экспонированных участках. Это может проявиться в дифференциации растворимости экспонированных и неэкспонированных участков пленки в органических

растворителях или водно-щелочных растворах, летучести и других характеристик, что дает возможность при последующем проявлении удалить или неэкспонированные участки (негативный процесс А) или экспонированные (позитивный процесс Б), и, тем самым, получить рельефное изображение в слое фоторезиста. Степень соответствия элементов полученного изображения имеющемуся на шаблоне, использованном при экспонировании, служит мерой качества литографического процесса в целом. Тем не менее, последующие операции с первичным изображением также влияют на конечный результат, что заставляет весь литографический процесс рассматривать комплексно [43–47].

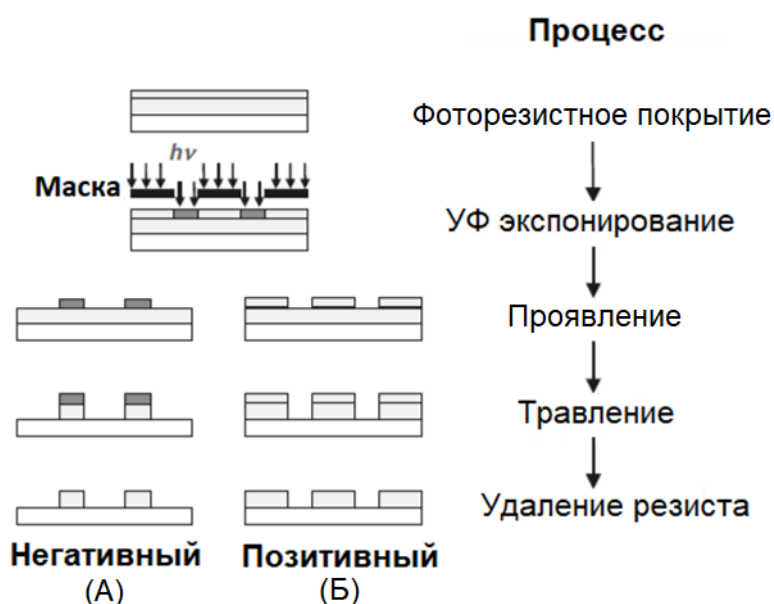


Рисунок 1 – Принцип формирования негативных и позитивных изображений в пленках светочувствительных композиций

1.2. Негативные фоторезисты

Применяемые в микроэлектронных производствах негативные фоторезисты созданы на основе бутадиен-стирольных, хлоропреновых, феноло- и крезоло-формальдегидных производных, натуральных каучуков,

циклокаучуков, сополимеров акриламида, диацетонакриламида и различных виниловых мономеров, структурирующихся азидами [2].

В композициях с бис-азидами, в результате фотохимических превращений которых образуются нитрены, мономерные или олигомерные компоненты подвергаются полимеризации и последующему структурированию полимерной составляющей за счет поперечных сшивок. Результатом фотохимического процесса является потеря растворимости пленки на экспонированных участках и образование фоторельефа при проявлении пленки в органическом растворителе, растворяющем исходные компоненты.

В композициях поливинилциннамата фоточувствительные группы уже находятся в полимерной составляющей, и энергия, поглощенная фоточувствительными молекулами, активирует межмолекулярную циклизацию боковых групп полимерных цепей с образованием аналогичных поперечных сшивок [48, 49].

Следует отметить, что круг полимерных составляющих композиций для создания на субстратах негативного пленочного фоторельефа расширяется, в основном, за счет модификации известных полимерных структур введением различных заместителей, обеспечивающих определенные параметры фоторельефа, например, использованием олигомерных силсесквиоксан-метакрилатов [50], эпоксидных смол с катализаторами сшивки – фотогенераторами кислот [51–53] .

Фоторезисты этого типа используют достаточно широко, преимущественно, в двухслойных вариантах.

1.3. Позитивные фоторезисты

Позитивные фоторезисты можно разделить на две группы, отличающиеся по механизму образования рельефного позитивного изображения.

Самую большую группу составляют материалы, у которых растворяющийся в щелочах или органических растворителях пленкообразующий полимер совмещается с гидрофобным светочувствительным ингибитором растворения. При действии света в результате фотохимических и последующих термических реакций ингибитор разрушается или превращается в растворяющийся в щелочных растворах гидрофильный продукт (например, инденкарбоновую кислоту), вследствие чего наблюдается дифференциация в растворении экспонированных и защищенных от света шаблоном участков пленки.

В качестве пленкообразующей составляющей фоторезиста применяют фенолформальдегидные смолы, полиамидокислоты, поли(*o*-гидроксиамиды). Их растворимость в щелочах и органических растворителях в большинстве случаев ингибируют эфирами или амидами 5-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона. Гидрофобный диазохиноновый ингибитор хорошо поглощает излучение ртутных ламп на длинах волн 365, 405 и 435 нм, соответствующих *i*, *h* и *g*-линиям излучения ртути.

Поскольку эти композиции наиболее привлекательны для практики фотолитографии, их получению, свойствам и применению посвящено наибольшее число работ. Среди других, растворимых в основаниях полимеров, вводимых в композиции позитивных фоторезистов, необходимо отметить гидроксиалкилцеллюлозу, сополимеры акриловой кислоты, полиамидокислоты и др.

Другая группа позитивных фоторезистов включает материалы, в пленкообразующем полимере которых в результате ряда фотохимических, а затем термических реакций разрушается основной скелет или за счет превращений заместителей в цепи полимера появляются кислотные функции. В обоих случаях резко повышается растворимость экспонированных участков пленки по сравнению с нефотолитованными, что и приводит при проявлении пленочного слоя к созданию в нем позитивного микрорельефа.

1.3.1. Нафтохинондиазидные производные, применяемые в светочувствительных композициях

При экспонировании пленок таких композиций диазонафталиновое производное изомеризуется с выделением азота в замещенный кетен, последний в присутствии следов влаги гидролизуется, превращаясь в инденкарбоновую кислоту (Рисунок 2), растворимую в водных щелочах. При этом, гидрофобизация гидроксигрупп полимера снимается, что делает возможным проявление пленки в щелочных растворах. При проявлении на фотолизированных участках одновременно удаляются инденовый компонент и полимерное составляющее. В отличие от эфира 5-сульфоокислоты 2-диазо-1-нафталинона, при фотохимическом превращении изомерного эфира 4-сульфоокислоты 2-диазо-1-нафталинона образуется арилсульфовая кислота (Рисунок 2), что ускоряет проявление скрытого изображения в пленке в щелочных проявителях.

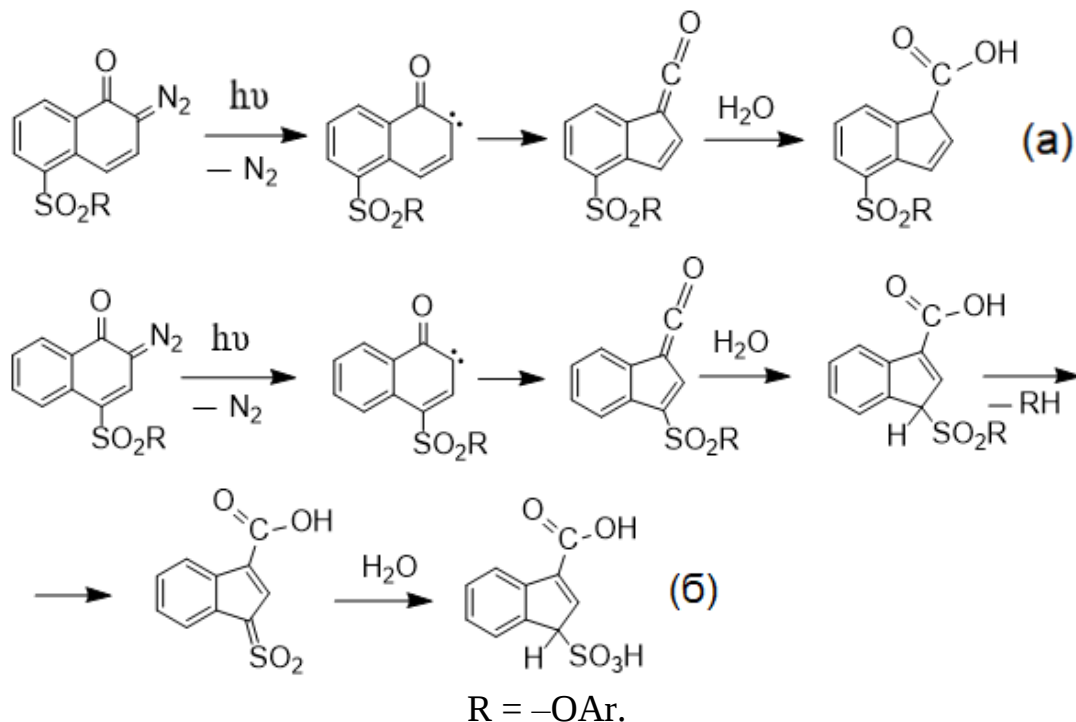


Рисунок 2 – Схема превращения эфира 5-сульфоокислоты 2-диазо-1-нафталинона (а) и эфира 4-сульфоокислоты 2-диазо-1-нафталинона (б) при УФ экспонировании

Из большого числа диазочарбонильных соединений на основе разнообразных аминифенолов ароматического и гетероциклического ряда, описанных ранее в патентной литературе, в современных фоторезистных композициях чаще всего используют эфиры 4-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона и 5-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона и следующих фенолов: 2,3,4-тригидроксибензофенона, 2,4-дигидроксибензофенона, ди(2-гидрокси-1-нафтил)метана и другие (Рисунок 3) [2].

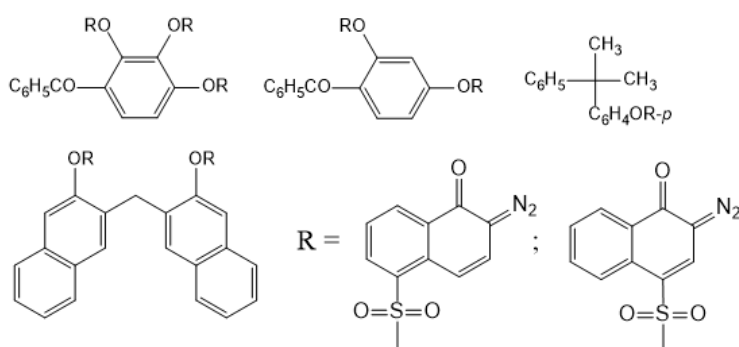


Рисунок 3 – Эфиры 4-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона и 5-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона

До сих пор проводятся работы по усовершенствованию этих основных светочувствительных компонентов. Очень популярен замещенный по всем гидроксигруппам эфир 2,3,4-тригидроксибензофенона, однако он ограниченно растворим в органических растворителях. Поэтому вместо него в жидкие композиции для получения, например, офсетных печатных форм рекомендуют вводить эфиры или кетоны структуры которых представлены на Рисунке 4 в количестве 7 - 35 % от массы композиции без растворителя [54].

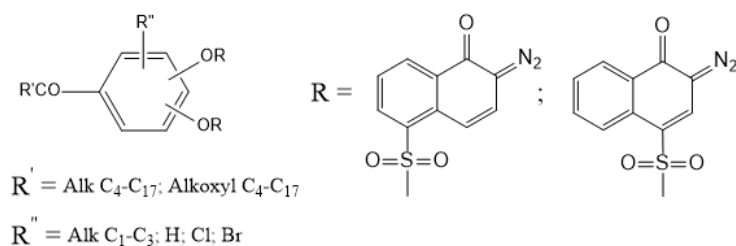


Рисунок 4 – Сульфозиферы 2,1-диазонафталинона с дигидроксипроизводными

Хорошие копируемые слои могут давать неполные эфиры тригидроксибензофенонов. Они растворимы в органических растворителях и прекрасно совмещаются с полимерными составляющими (Рисунок 5).

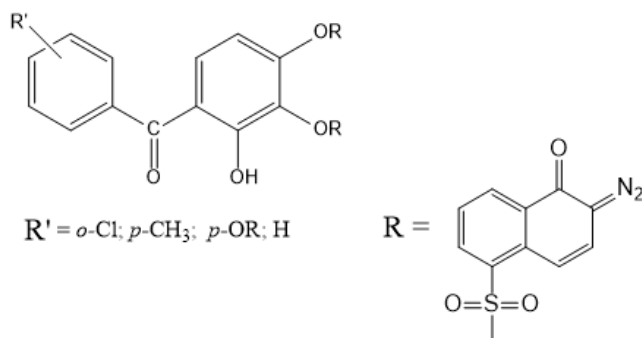


Рисунок 5 – Общая формула неполных эфиров тригидроксибензофенонов

Для получения фоторезистов с высокой чувствительностью в композицию с фенолформальдегидной смолой вводят сложные алкиловые и ариловые эфиры галловой кислоты, этерифицированные по гидроксигруппам 5-сульфохлоридом диазонафталинона [55], эфиры бисфенола А и их структурные аналоги – производные эфиров 3,3-дифенилбутанкарбоновой кислоты и других кислот с более длинной углеродной цепью, так как они лучше растворимы в органических растворителях, а также продукты конденсации адипиновой кислоты с бисфенолом А (Рисунок 6) [56].

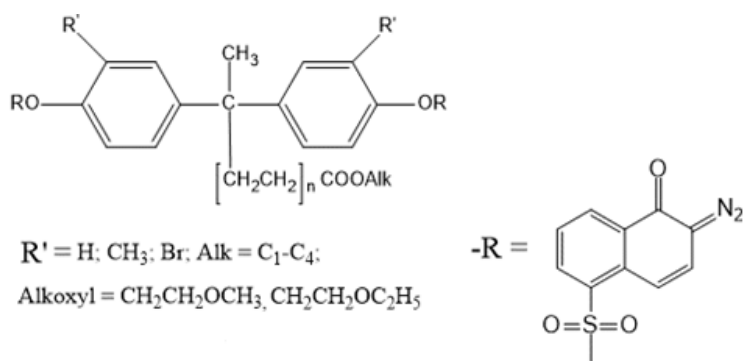


Рисунок 6 – Светочувствительные эфиры аналогов бисфенола А

К эфирам близко примыкают по структуре более сложные вещества, образованные в результате этерификации хлоридом 5-сульфокислоты

2-диазо-1-нафталинона продуктов конденсации адипиновой (или другой дикарбоновой) кислоты с бисфенолом А (Рисунок 7).

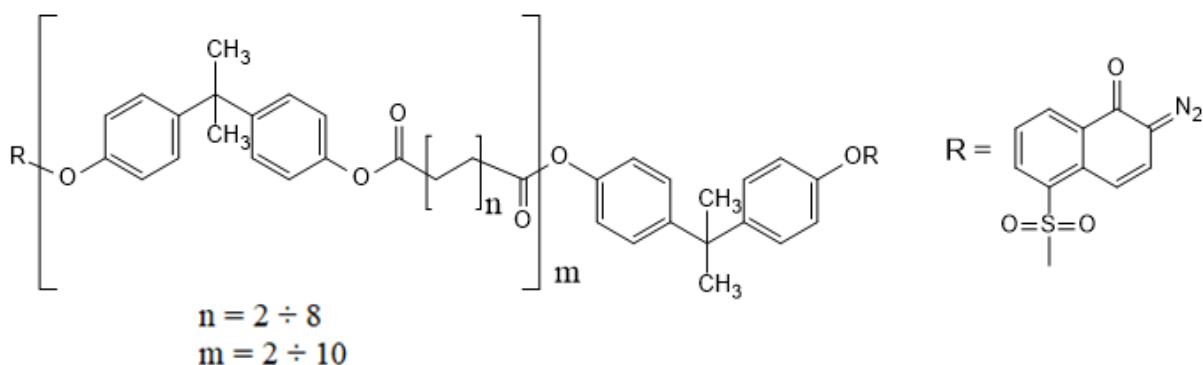
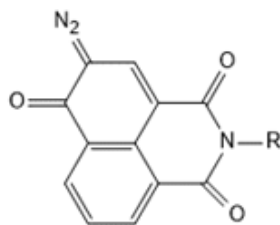


Рисунок 7 – Структура эфира 5-сульфо-2,1-дизонафталинона с ароматическим и алкановым фрагментами

В композициях с крезольным новолаком используются также эфиры 5-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона и 2,2',4,4'-тетрагидроксидифенилсульфида, продукта конденсации 2,3,4-тригидроксифенона с формальдегидом, ацилированные полигидроксифенилметаны, ω, ω' -ди(4-гидроксифенил)алканы, которые образуют слои, устойчивые к травлению щелочами, ω, ω' -(гидроксиароил)алканы [57], кетоны или сложные эфиры с протяженными алифатическими радикалами ($C_{10} - C_{25}$), производные пирогаллола [58].

Эфиры 5- и 4-сульфокислот 2-диазо-1-нафталинона, широко используемые в большинстве фоторезистов, не поглощают свет с длиной волны более 450 нм. Для смещения поглощения в области эмиссии лазеров, используемых для высокоразрешенной записи информации и голографии, в особенности, ионного аргонового (эмиссия 488 нм) и гелиево-кадмиевого лазера (441,6 нм), синтезированы производные N-замещенных амидов 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты с диазонафталиновым фрагментом (Рисунок 8).



R = Алкил, Алкоксил, Арил.

Рисунок 8 – Производные N-замещенных амидов 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты

Для повышения светочувствительности композиции при экспонировании в более коротковолновой области 300–335 нм используют эфиры 5-сульфоислоты 2-диазо-1-нафталинона и *несимм*-алициклических диолов, обладающие и более высокой растворимостью [59].

Использование в описанных резистных композициях в качестве полимерной составляющей фенолформальдегидных, крезольных смол, карбоцепных полимеров, не обладающих достаточной термостойкостью, ограничивает применение таких композиций только созданием микрофоторельефа, служащего маской для операции травления технологического субстрата, после которой сформированный полимерный рельеф удаляется.

1.3.2. Полимерные составляющие термостойких фоторезистов

Термостойкие органические диэлектрики привлекают большое внимание исследователей и разработчиков электронной техники в связи с необходимостью расширения температурного диапазона эксплуатации аппаратуры, требованиями миниатюризации и надежности приборов. Эти материалы имеют в составе фторсодержащие, силиконовые смолы, ароматические полимеры, например, полиэфирэфиркетон, гетероароматические полимеры, такие как полиимиды, полиамидоимиды, полиэфиримиды, полибензимидазолы, полифенилхиноксалины, и другие.

Структурными единицами этих высокомолекулярных соединений являются высокоэнергетические химические связи ($\text{C}-(\text{CF}_3)_2$, $-\text{Si}(\text{Alk})_2-\text{O}-$), их характеризуют сильные меж- и внутримолекулярные взаимодействия, что придает им высокую термостойкость, превосходные диэлектрические свойства, хорошие механические характеристики и устойчивость к воздействию окружающей среды. Эти материалы могут формировать пленки с низкой диэлектрической проницаемостью, малыми потерями на диссипацию энергии (в том числе, в области СВЧ), высокой термостойкостью, стабильностью формируемых геометрических размеров [60].

Применение таких материалов в производственной практике позволяет сократить количество технологических циклов, что значительно уменьшает энергозатраты и, в конечном итоге, позволяет повысить процент выхода подходящих для формирования микросхем, так называемых “годных” структур, с заданными техническими характеристиками.

1.3.2.1. Светочувствительные композиции на основе полиаминокислот

Известно, что в качестве полимерных составляющих светочувствительных композиций для формирования резистного микрофоторельефа, выполняющего функцию межслойной изоляции при многослойном монтаже, используются полиаминокислоты – продукты реакции поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот ароматического ряда (пиромеллитовой, нафталинтетракарбоновой и др.) и ароматических диаминов (оксидианилина, диаминодифенилметана и др.).

Относительная доступность мономеров позволяет широко варьировать структурные, молекулярно-массовые характеристики и надмолекулярную организацию полиаминокислоты и, как следствие, термо-, теплостойкость,

растворимость, способность к переработке, деформационно-прочностные и иные эксплуатационные характеристики получаемых из них полиимидных материалов. При ступенчатой термической обработке до 400 °С полиамидокислоты претерпевают внутримолекулярную циклодегидратацию, приводящую к образованию имидных циклов в полимерной цепи. При этом, важно правильно подобрать условия «термоотверждения» пленок, чтобы обеспечить максимальную степень гетероциклизации полиамидокислот до полиимидов (Рисунок 9), после чего пленки утрачивают растворимость, приобретают термостойкость и отличные прочностные и электроизоляционные свойства [61–64].

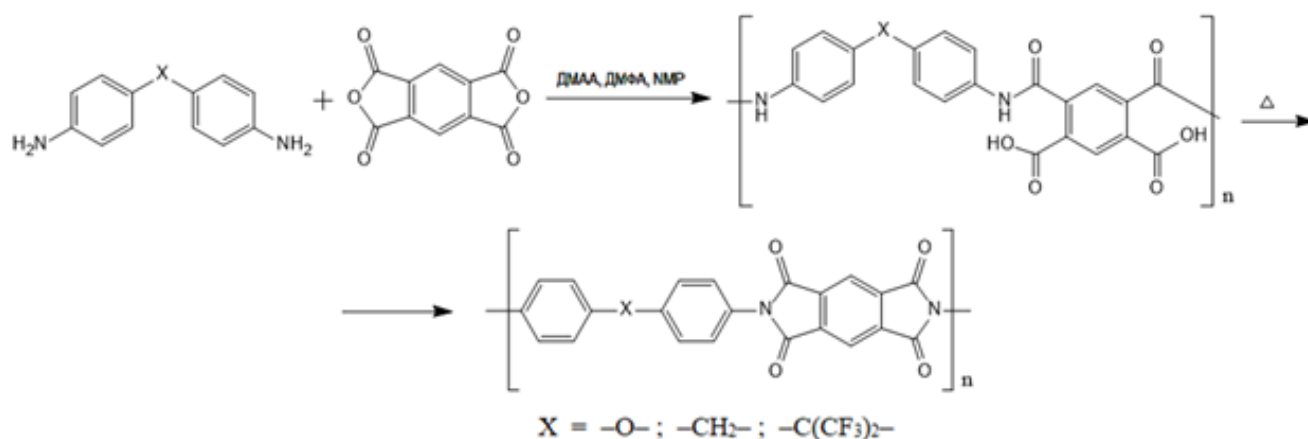


Рисунок 9 – Схема синтеза конденсационных полиимидов

Полиимиды имеют высокую термическую стабильность (вплоть до 600 °С на короткий период времени) и превосходную радиационную стойкость. Среди их свойств следует отметить:

- хорошую пленкообразующую способность;
- температурную стабильность в широком интервале температур от -190 до 600 °С;
- низкое влагопоглощение для определенных составов и способов получения;
- хорошие диэлектрические свойства;
- высокую радиационную стойкость, вплоть до 10^8 рад общей дозы;

- высокую износостойкость и отличные механические свойства;
- высокую химическую стойкость;
- огнестойкость: они не поддерживают горение на воздухе и воспламеняются лишь при температуре выше 400 °С.

На их основе получают многие виды технических материалов (пленки, покрытия, волокна), которые способны к длительной эксплуатации в экстремальных условиях.

Уникальные свойства полиамидокислот (ПАК) и получающихся при их термической циклизации полиимидов (ПИ) предопределили их использование в качестве полимерных связующих термостойких светочувствительных композиций для формирования монолитных интегральных схем (МИС), больших интегральных схем (БИС) и сверхбольших интегральных схем (СБИС) [63–70]. Свойства светочувствительных композиций на основе ПАК описаны в монографиях и обзорах [71–77].

Для создания термостойкого диэлектрического слоя при изготовлении микросхемы применяют однослойные (включающие полиамидокислоту и различные светочувствительные компоненты) и двухслойные методы формирования фотомикрорельефа.

В случае применения двухслойного метода на сформированный из раствора в N-метилпирролидоне или ДМАА слой полиамидокислоты, которая может быть частично имидизована, наносят слой обычного позитивного или негативного фоторезиста, в котором формируют микрорельеф, проводят стандартную литографию, а затем травят через него полиамидокислоту во вскрытых окнах агрессивными органическими растворителями (гидразин-гидратом или его смесью с этилендиамином). После проведения операции травления верхний слой фоторезиста удаляют, а полиамидокислоту гетероциклизуют в термостойкий полиимид (Рисунок 10).

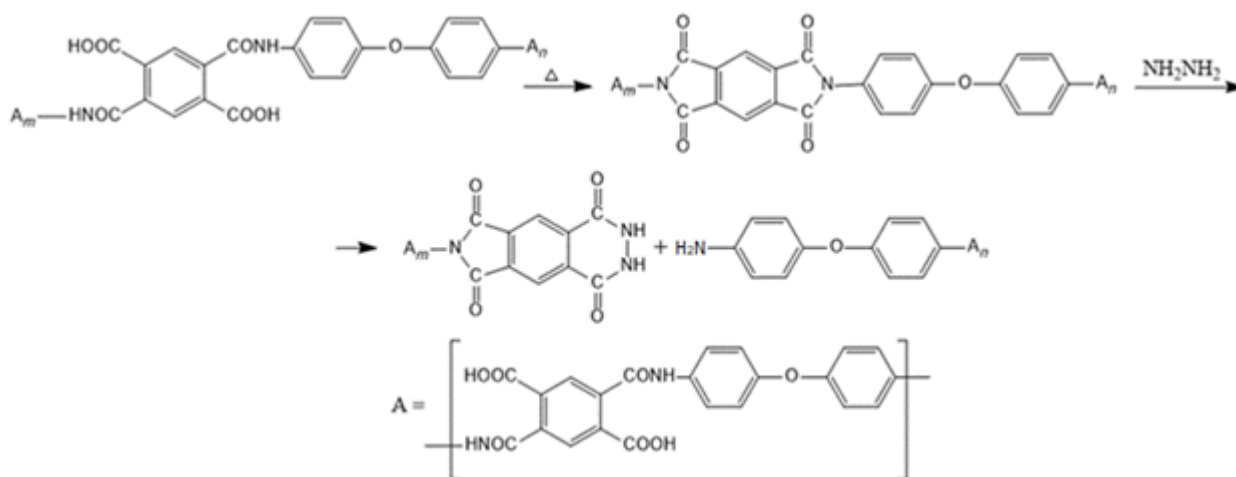


Рисунок 10 – Формирование полиимидного микрорельефа

Однако использование таких систем отличается многооперационностью, их разрешающая способность невысока из-за невозможности достижения четкой границы между удаляемым и остающимся слоем полиамидокислоты. Более перспективными являются композиции, обеспечивающие создание нужного микрорельефа с высокой термостойкостью из одного слоя фоторезиста.

Впервые созданная в 1970-е годы однослойная негативная композиция – раствор полиамидокислоты в N-метилпирролидоне с добавлением раствора бихромата калия в ДМСО позволила сформировать на полупроводниковом субстрате полимерный микрорельеф с термостойкостью 500 °С, однако раствор композиции был нестабилен, хранился в течение нескольких часов, что ограничивало возможности ее применения [78].

Однослойные композиции на основе полиамидокислоты были получены также добавлением в полимер до 6 % фотогенераторов кислот – различных ониевых солей по аналогии с [79] или (5-пропилсульфонилоксиимино-5Н-тиофен-2-илиден)-(2-метилфенил) ацетонитрила [80–83].

Это композиции негативного типа: в местах экспонирования за счет фотогенерируемых сильных кислот, возникающих из ониевых солей при воздействии УФ излучения, катализируется циклизация ПАК до ПИ. Однако,

светочувствительность таких систем была недостаточна для практического применения.

Фотохимические генераторы кислоты входят в состав фотоотверждаемых полимерных композиций и фоторезистов с химическим усилением, применяемых в микроэлектронной промышленности. В последнее время такие соединения становятся важными компонентами разнообразных технологических материалов [79].

Предлагалось получать негативные композиции, содержащие полиамидокислоты, частично этерифицированные по карбоксильным группам ненасыщенным (гидроксиэтилметакрилоильным, аллильным) остатком. Эти работы продолжают развиваться и в настоящее время [84–90].

Известны работы по созданию на основе продукта поликонденсации пиромеллитового диангидрида и 4,4'-оксидианилина позитивных фоторезистов, в которых в качестве светочувствительного компонента хорошо зарекомендовали себя такие производные нафтохинондиазида, как например, N-дегидроабьетин-6(5H)-диазо-5(6H)-оксо-1-нафталин-сульфонамид [91, 92].

К сожалению, все композиции позитивного типа на основе полиамидокислот нестабильны при хранении, что связано с низкой устойчивостью хинондиазидов в кислых средах, каковыми и являются полиамидокислоты.

В настоящее время предприятиями микроэлектроники для формирования защитных слоев в микросхемах широко используются лаки на основе ПАК, выпускаемые зарубежными фирмами: Pimel (Asahi Kasei-AZ), Durimide (Fuji Film, Ciba-Geigy), Pyralin (HD Micro (Hitachi/DuPont)), Photoneese (Toray). В процессе формирования термостойкого микрорельефа задействована, как правило, двухслойная технология.

Одним из существенных недостатков всех композиций на основе ПАК является значительная чувствительность ПАК к гидролизу, что приводит к резкому снижению вязкостных параметров композиции и, как следствие, к

ухудшению качества формируемых пленок. Поэтому срок хранения коммерческих продуктов невелик, причем хранение должно осуществляться, как правило, в морозильной камере. При создании фоторезистов позитивного типа на их основе трудно подобрать тип и количество ингибитора их растворения в щелочах. Из-за хорошей растворимости ПАК при небольшом количестве введенного ингибитора наблюдается частичное растворение пленки и на незасвеченных участках, а при введении в композицию большего количества ингибитора увеличивается время проявления скрытого изображения на экспонированных участках, при этом происходит более длительное воздействие проявителя на неэкспонированные участки и, соответственно, снижение качества сформированного изображения.

Поэтому ПАК используют, в основном, как полимерную основу негативных фоторезистов, для которых проявление пленки при формировании фоторельефа осуществляют только органическими проявителями – этилендиамином, гидразином или их смесью. Это значительно ухудшает экологию и требует специального оформления рабочей зоны (проявитель, как правило, входит в состав комплекта при поставке материала) [93–95].

1.3.2.2. Светочувствительные композиции на основе поли(*o*-гидроксиамидов)

При выборе межслойного диэлектрика для создания многоуровневых микросхем многообещающей альтернативой композициям полиимидного типа являются светочувствительные композиции на основе поли(*o*-гидроксиамидов) (ПОА) и ингибитора их растворения в щелочных растворах – производных 2,1-диазофталинона [96–100]. Это фоторезисты позитивного типа. Формирование пленочного микрофоторельефа на субстрате из таких композиций осуществляют стандартным способом с использованием фотолитографических операций (нанесение, сушка,

экспонирование, проявление), после чего образец подвергают термической (350 °С) обработке, в ходе которой пленкообразующая основа композиции – ПОА - циклизуется (Рисунок 11).

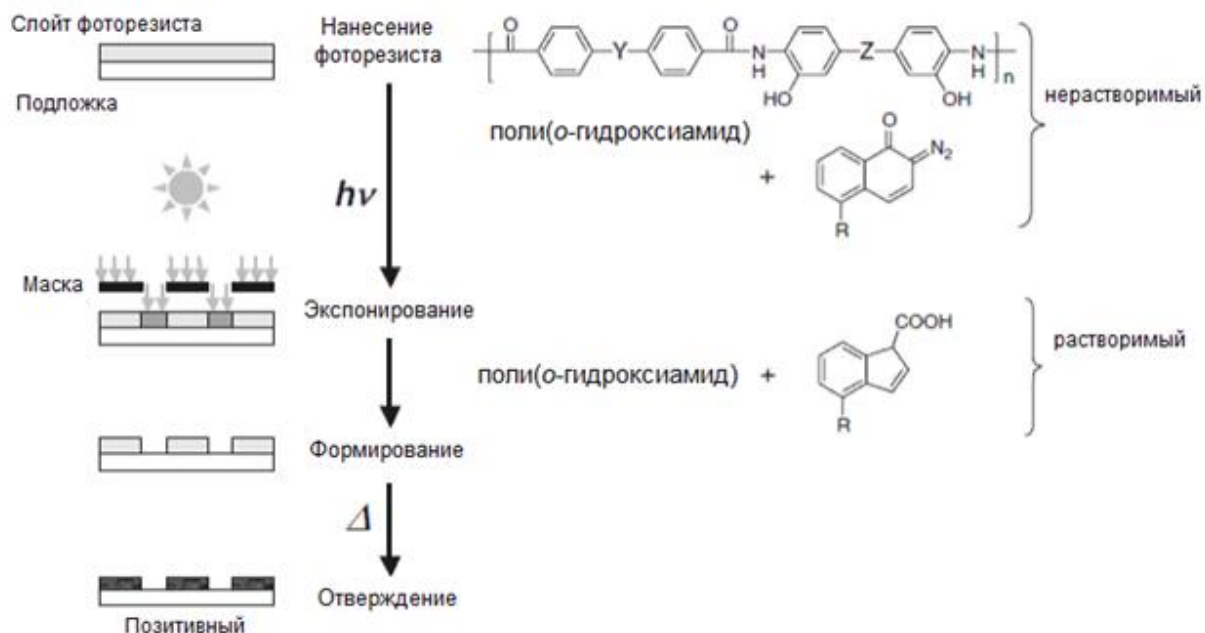


Рисунок 11 – Принцип работы фоторезистов позитивного типа на основе ПОА

После термообработки пленки ПОА обладают требуемыми практикой микроэлектронных производств характеристиками, такими как высокая термостойкость, низкая воспламеняемость, химическая и плазмостойкость, высокий модуль упругости, прочность. Они, будучи сравнимыми с ПИ по термостойкости, из-за отсутствия карбонильных групп в полимерной основе обладают меньшим водопоглощением и имеют преимущество перед ПИ за счет низких диэлектрических постоянных, низких электрических потерь, что важно для минимизации рассеиваемой мощности.

Наиболее распространенным способом получения ПОА является реакция низкотемпературной поликонденсации диаминодигидроксипроизводных ароматического ряда и дихлоридов ароматических дикислот [101].

Наряду с хлоридами дикислот, в реакцию поликонденсации с бис-аминогидроксисоединениями вводятся бис-эфиры ароматических кислот и диамида. Так, фторсодержащий ПОА был получен поликонденсацией 4,4-(гексафторизопропилиден)-бис(*o*-аминофенола) (6-FAP) и дифенилизофталата в *N*-метилпирролидоне при 185 °С в течение 24 часов [102]. Получающийся фенол, так же как и продукты присоединения HCl при использовании дихлорангидридов, удалялся из слоя в процессе термообработки пленки. В этой работе была детально изучена реакция поликонденсации (Рисунок 12) и характеристики позитивных фоторезистов на их основе с использованием светочувствительных компонентов 4- и 5-сульфоэфиров-2,1-дизонафталинона (Рисунок 13).

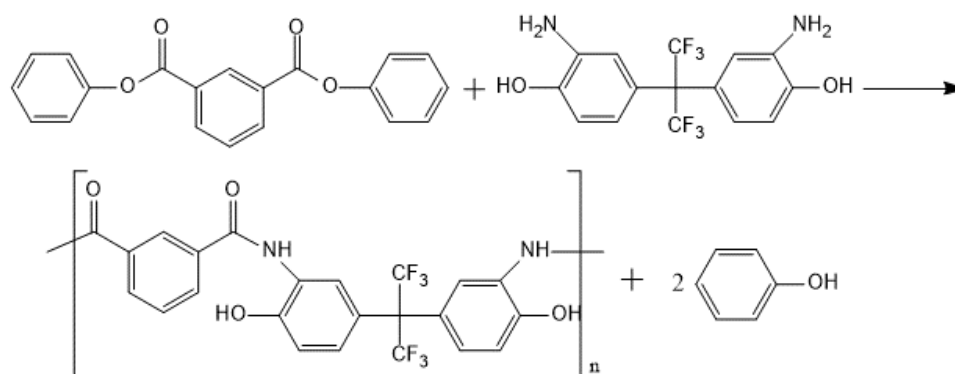


Рисунок 12 – Реакция поликонденсации 4,4-(гексафторизопропилиден)-бис(*o*-аминофенола) (6 FAP) с дифенилизофталатом

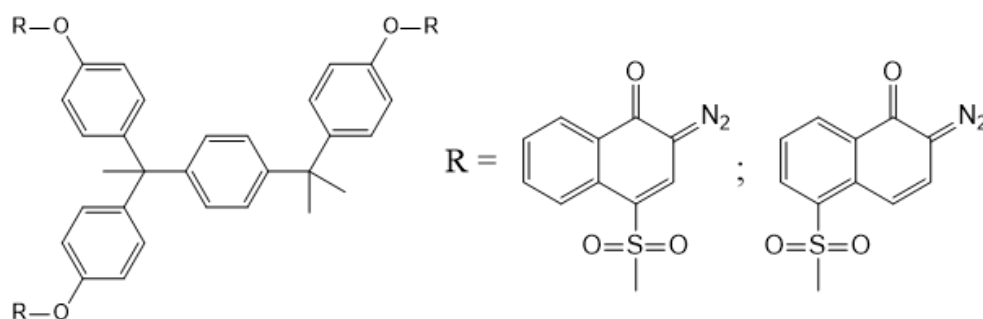


Рисунок 13 – Эфиры 4- и 5-сульфокислот-2,1-дизонафталинона , используемые в работе [102]

В работе [103] раствор ПОА, полученный реакцией N,N-изофталойлбис(бензоксазолин-2-тиона) с бис(*o*-аминофенолом), использовался для литографических исследований (Рисунок 14), где активаторы диамидных групп удалялись во время термической обработки микрорельефа.

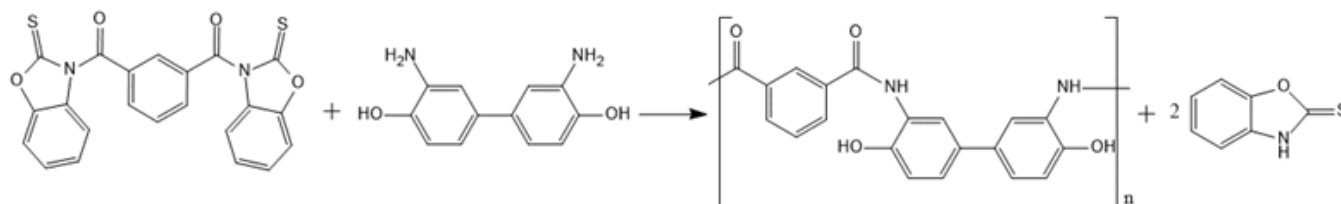


Рисунок 14 – Схема синтеза ПОА из N,N-изофталойлбис(бензоксазолин-2-тиона) и бис(*o*-аминофенола)

Следует отметить, что реакция поликонденсации бис(*o*-аминофенолов) с бис-эфирами кислот проводится при высоких температурах. Это может вызывать окисление исходного аминного компонента, нарушение мольного соотношения мономеров, что сказывается на молекулярной массе получаемого полимера и его характеристиках.

Как указано в работах [103–106], для приготовления фоторезистных композиций на основе ПОА можно использовать непосредственно реакционный раствор ПОА без стадий выделения полимера и его последующего растворения. При термической обработке (350 °C) из сформированных пленок фоторезистов происходит удаление всех примесей.

Одним из наиболее важных параметров при разработке фоторезистных материалов является их фоточувствительность. Высокочувствительные фоторезисты наиболее предпочтительны для максимального увеличения производительности на экспонировочном оборудовании.

Для повышения чувствительности композиции в работе [107] предложена частичная защита гидроксильных групп ПОА трет-бутоксикарбонилем (*t*-BOC) (Рисунок 15) и введение в композицию

фотогенератора кислоты - дифенилиодония-9,10-диметоксиантрацен-2-сульфоната (DIAS) в качестве светочувствительного компонента (Рисунок 16). Светочувствительность и контрастность фоторезистной пленки, сформированной из композиции, содержащей 50 мас.% ПОА с гидроксигруппами, защищенными *трет*-бутоксикарбонилом, и 30 мас.% DIAS, составляли 60 МДж/см² при контрастности 2,5 для пленки 1,0 мкм при освещении УФ светом на длине волны 365 нм (i-линия).

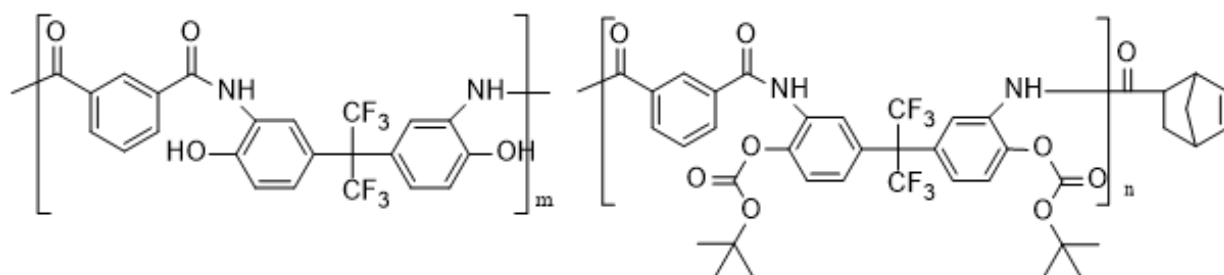


Рисунок 15 – Структура ПОА с гидроксигруппами, частично защищенными трет-бутоксикарбонилом

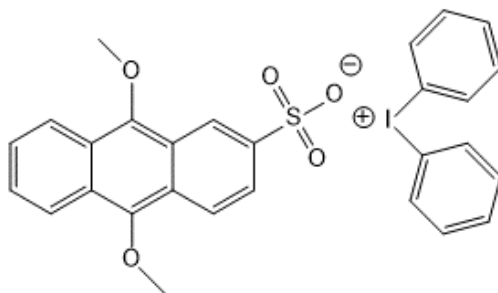


Рисунок 16 – Дифенилиодония-9,10-диметоксиантрацен-2-сульфонат (DIAS)

В качестве защиты гидроксигрупп в ПОА применяют и более разветвленные заместители [108] (Рисунок 17) или тетрагидропиранильные группы [109].

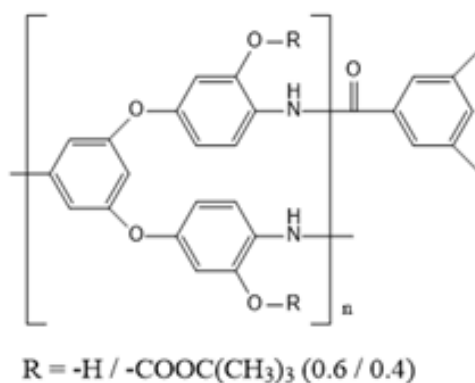


Рисунок 17 – Структура ПОА с защищенными гидроксигруппами

В работе [110] описана светочувствительная композиция позитивного типа, включающая ПОА, фотогенератор кислоты – ониеые соли и кислотнo лабильный гидрофобизатор гидроксильных групп. (Рисунок 18). Кислота, фотогенерируемая из ониеых солей при экспонировании слоя, катализирует гидролиз эфиров - ингибиторов растворения гидроксильных групп - и ускоряет растворение модифицированного ПОА на экспонированных участках пленки.

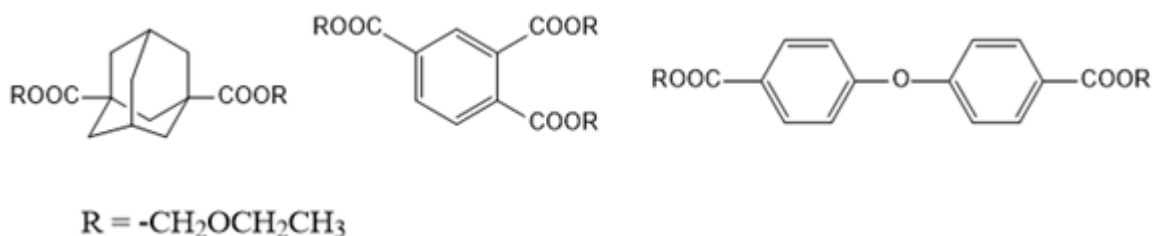


Рисунок 18 – Эфиры ингибиторов растворения гидроксильных групп ПОА

Известны также высокочувствительные фоторезисты негативного типа [111] на основе ПОА (светочувствительность 20 мДж/см², контрастность 9,8 при толщине пленки 1,1 мкм) с концевой группой – имидом норборнена, 4,4-метиленбис-[2,6-ди(гидроксиметил)]фенолом (МВНР) в качестве сшивающего агента и (5-пропилсульфонилоксиимино-5Н-тиофен-2-илиден)-(2-метилфенил)ацетонитрилом (РТМА) в качестве светочувствительного

компонента (Рисунок 19). Фотохимическая реакция РТМА вызвала эффективную реакцию структурирования МВНР с ПОА.

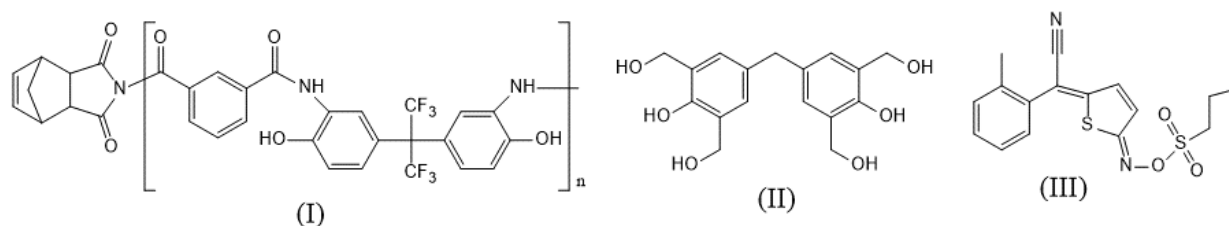


Рисунок 19 – Высококочувствительный фоторезист негативного типа

- (I) ПОА с концевой группой - имидом норборнена
- (II) 4,4-метиленбис-[2,6-ди(гидроксиметил)]фенол
- (III) (5-пропилсульфонилоксиимино-5Н-тиофен-2-илиден)-(2-метилфенил)ацетонитрил (РТМА)

После термической обработки пленка в негативном фоторельефе обладала низкой диэлектрической проницаемостью 2,75 при частоте 1 МГц [111–114].

Пленки с высокой прозрачностью, низкой диэлектрической проницаемостью при сохранении высокой термостабильности удалось получить из ПОА с адамантановыми звеньями [115, 116]. Температура стеклования (T_g) этого ПОА, температура 5 %-ной потери массы в азоте составляли 302 °С и 518 °С соответственно, диэлектрическая проницаемость - 2,55 при частоте 1 МГц, что значительно ниже, чем у обычных ароматических ПОА.

На основе этого полимерного связующего была разработана светочувствительная композиция позитивного типа, содержащая 15 мас.% 1,3,5-трис[(2-винилокси)-этокси]бензола (TVEB) и 5 мас.% светочувствительного компонента – дифенилиодония-9,10-диметоксиантрацен-2-сульфоната (DIAS). На стадии предварительной термообработки винилэфирные группы 1,3,5-трис[(2-винилокси)-этокси]бензола (TVEB) вступают в реакцию с фенольной группой ПОА с

образованием поперечно сшитой сетки со слабой ацетальной связью. После экспонирования, под действием продуктов фотолиза DIAS сшивка разрушается (кислотный катализ), что приводит к улучшению растворимости экспонированных участков ПОА. Первая стадия – образование сетчатого полимера ПОА-TVEB в ходе термической реакции ПОА с 1,3,5-трис[(2-винилокси)-этокси]бензолом (TVEB). Вторая стадия – кислотно-катализируемое разрушение сетчатой структуры в пленке ПОА-TVEB на экспонированных участках с использованием фотогенерированной кислоты (Рисунок 20).

Эта композиция обладает светочувствительностью 40 МДж/см² и контрастностью 4,0 (толщина пленки 2,0 мкм при экспонировании УФ светом 365 нм. Термостойкость пленок составляет 350 °С.

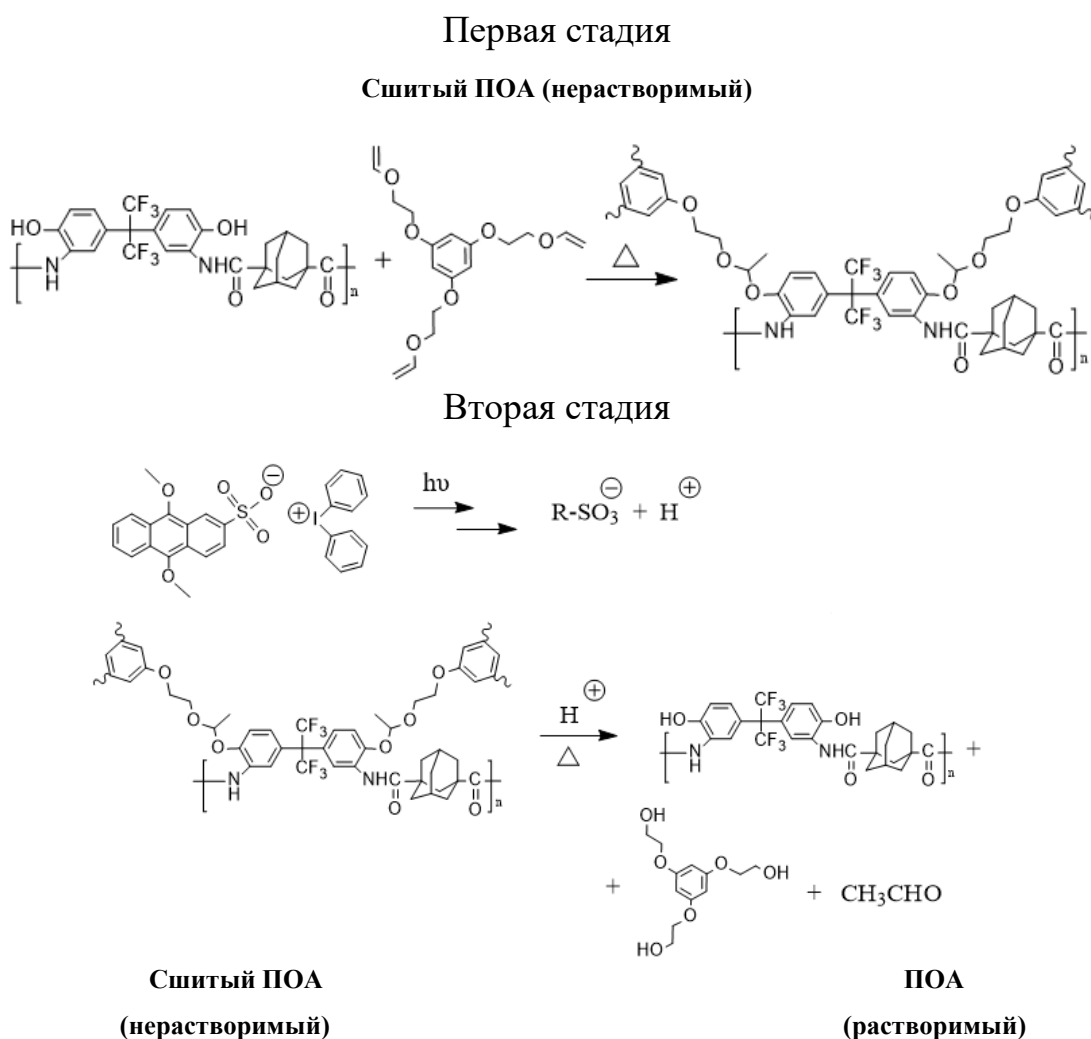


Рисунок 20 – Превращения модифицированного ПОА

В работе [117] описан негативный фоторезист с повышенной светочувствительностью, в котором в качестве сшивающего агента выступает гидрокси-бис(3,4-дигидроксиметил)бензол (ОВНВ) (Рисунок 21). Композиция была получена путем смешивания ПОА (85 мас.%), ОВНВ (10 мас.%) с (5-пропилсульфонилоксиимино-5Н-тиофен-2-илиден)-(2 метилфенил)ацетонитрилом (РТМА) (5 мас.%) в циклогексаноне. Его светочувствительность 14 мДж/см², контрастность 2,4 при толщине пленки 2,2 мкм при экспонировании УФ 365 нм (i-линия). Основным недостатком данной композиции является наличие гидроксифенольных фрагментов, остающихся после термической обработки, которые могут увеличить диэлектрическую проницаемость этих материалов.

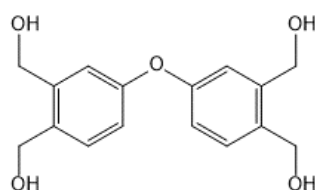


Рисунок 21 – Структура гидрокси-бис(3,4-дигидроксиметил)бензола (ОВНВ)

В работе [118] показано, что введение в молекулу ПОА сульфонильной мостиковой группы повышает прозрачность пленки по сравнению с F-содержащими ПОА на длине волны λ 365 нм (Рисунок 22).

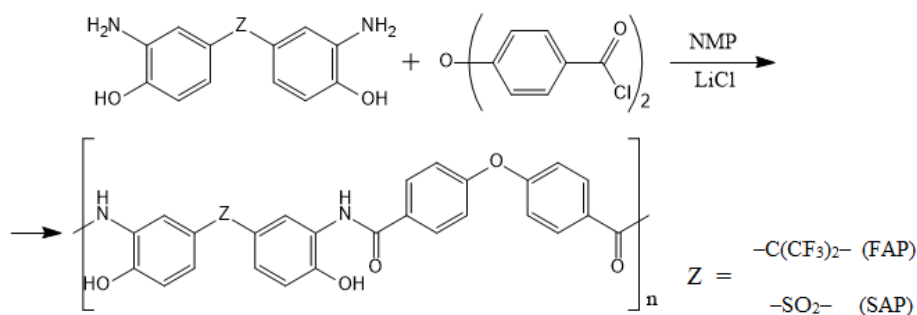


Рисунок 22 – Схема синтеза ПОА с мостиковыми $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ и $-\text{SO}_2-$ группами

Нередко в полупроводниковой технологии, например, при использовании в качестве субстратов медных пластин, стекло-эпоксидных, стекло-бисмалеимид-триазиновых смол и других нетермостойких материалов, нельзя проводить операции при высоких температурах.

В качестве фотогенератора кислоты может выступать 1-(1,1-бис[4-(2-диазо-1-(2H)-нафталинон-4-сульфонилокси)-фенил]этил)-4-(1-[4-(2-диазо-1(2H)нафталинон-4-сульфонилокси)фенил]-метилэтил)бензол (S-4DNQ) (Рисунок 23), который обычно используется в качестве ингибиторов растворимости в позитивных фоторезистах.

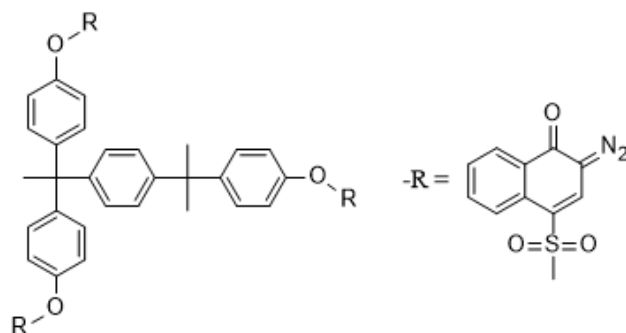


Рисунок 23 – Химическое строение фотогенератора кислоты S-4DNQ

На основе фторсодержащего ПОА был разработан позитивный фоторезист с низкотемпературной гетероциклизацией состава: ПОА-F (75 мас.%), S-4DNQ (15 мас.%) и PTMA (10 мас.%) со светочувствительностью 60 мДж/см² при 365 нм экспозиции (толщина пленки 2,4 мкм). В данной системе в качестве фотогенератора кислоты выступала PTMA, а S-4DNQ в качестве ингибитора растворения для формирования рисунка [119].

На основе поли(*o*-гидроксиамидов) с частично защищенными трет-бутоксикарбонилем (t-Boc) гидроксигруппами и PTMA получена светочувствительная композиция со светочувствительностью 35 мДж/см² и контрастностью 12,8 (толщина пленки 1,8 мкм) при экспонировании на λ 365 нм [120].

1.3.3. Полимерные композиты с сегнетоэлектриками

Для типичной многослойной печатной платы с большим количеством интегральных схем требуется монтаж большого количества навесных конденсаторов, необходимых для обеспечения работоспособности схем и подавления схемных шумов. Такие конденсаторы имеют ряд недостатков, так как занимают значительную площадь поверхности печатной платы, повышают число паек и тем самым понижают надежность системы в целом.

В связи с миниатюризацией электроники проводятся исследования по разработке новых материалов с высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ) и низкими значениями электрических потерь, являющимися двумя ключевыми параметрами для получения конденсаторов с большими ёмкостями.

Объемные образцы керамик, полученное прессованием исходного керамического порошка, обладают высокими диэлектрическими постоянными, но они по своей природе хрупки и имеют низкие рабочие напряжения.

Благодаря интеграции сегнетоэлектриков в полимерную матрицу, разрабатываются новые классы материалов для создания встроенных конденсаторов с улучшенными характеристиками электрического пробоя и приемлемыми диэлектрическими постоянными, которые легко производить и интегрировать [121].

Сегнетоэлектрики – это кристаллические диэлектрики, обладающие в определенном диапазоне температур и в отсутствие внешних электрических полей спонтанной электрической поляризацией, т.е. электрическим дипольным моментом. Спонтанная поляризация сегнетоэлектриков может существенным образом изменяться под влиянием внешних воздействий: электрических полей, давления, температуры и других внешних факторов.

В настоящее время в электронных приборах используется большое количество разнообразных сегнетоэлектриков. Основными

сегнетоэлектрическими материалами являются: калий титанил фосфат (KTiOPO_4), титанат бария (BaTiO_3), ниобат калия (KNbO_3), ниобат лития (LiNbO_3), танталат лития (LiTaO_3), дигидрофосфат калия (KH_2PO_4), молибдат гадолиния ($\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$) в виде монокристаллов, пленок и керамики (цирконат-, титанат-станнат свинца-ниобия – ЦТС-N1, ЦТСЛ, ЦТСНВ-1).

В качестве полимерных матриц при создании композитов такого типа применяют органические диэлектрики, часть из которых также используют при изготовлении светочувствительных композиций.

В патенте [122] описана схема, включающая распределенный встроенный конденсатор с высокими емкостью и электрической прочностью, с диэлектрическим слоем с высокой диэлектрической проницаемостью.

Такая встроенная конденсаторная структура не только обеспечивает подавление электромагнитных шумов, но также дает возможность отказаться от применения 98 % дискретных навесных конденсаторов в печатных схемах.

Пленочный диэлектрик конденсатора, описанный в [122], состоит из стеклоткани, пропитанной эпоксидной смолой, наполненной сегнетоэлектрическим керамическим порошком с высокой диэлектрической проницаемостью. Основной недостаток – удельная емкость порядка 2000 пикофард/дюйм², что недостаточно для все возрастающих требований при производстве больших интегральных схем.

В [123] описаны композиты на основе полиамидокислот (ПАК) и сегнетоэлектриков, которые используются как диэлектрические слои во встроенных конденсаторах высокой емкости. Для создания композитов ПАК с сегнетоэлектриками, в частности, с титанатом бария (BaTiO_3), в качестве полимерного связующего используют продукты поликонденсации смеси ароматических диаминов: 4,4-диаминодифенилового эфира, 4,4-диаминодифенилсульфона, 4,4-диаминодифенилсульфоксида, 2,2- и 3,3-диаминобензофенона и алифатических аналогов – 1,12-диаминододекана, 1,13-диаминододекана с пиромеллитовым и 4,4-оксидифталевым диангидридами. Значения диэлектрической проницаемости композитных

полиимидных пленок варьируются в диапазоне от 4 до 60. Такие материалы обеспечивают получение существенно больших значений удельной емкости, в диапазоне от 40000 до 200000 пикофарад/дюйм² или от 6000 до 31000 пикофарад/см², благодаря как большему уровню достижимых значений диэлектрической проницаемости, так и уменьшению толщины пленочных структур.

Сегнетоэлектрические наполнители, используемые в [124], включают порошки сегнетоэлектриков BaTiO₃ и PbZrO₃, имеющие размеры частиц от 0.1 до 10 мкм, с величиной диэлектрической проницаемости от 100 до 3000.

Основным недостатком композитов на основе полиамидокислот является чувствительность полимерных связующих к гидролизу, сопровождающемуся деструкцией ПАК, который ускоряется в присутствии следов влаги и при повышении температуры. Это приводит к резкому снижению вязкостных параметров композиции и, как следствие, к ухудшению свойств формируемых пленок. Поэтому срок хранения самого полимерного связующего и композиций на его основе невелик, причем хранение должно осуществляться при низких температурах, как правило, в морозильной камере.

Для получения функциональных материалов, применяемых для создания конденсаторов с высокой ёмкостью, используют поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры. Для повышения диэлектрической проницаемости матрицы ПВДФ было разработано множество методов. За счет введения керамических, полупроводниковых, металлических и углеродных нанотрубок (УНТ) были повышены диэлектрические проницаемости ПВДФ-композитов [125–130]. Однако полимер, который был заполнен большим количеством керамики, полупроводников, металла, терял свою гибкость. До настоящего времени диэлектрические постоянные, которые были достигнуты во всех выше указанных полимерных композитах, составляли всего несколько сотен.

В работе [131] описан композит, изготовленный методом холодного прессования и термической обработки, содержащий многослойные углеродные нанотрубки (MWCNT)/ПВДФ. Диэлектрическая проницаемость 3600 была получена в композите с 8 об.% очищенных MWCNT при частоте 1 кГц. Однако композиты на основе ПВДФ являются дорогостоящими и требуют сложных процессов обработки при их производстве.

В работе [132] получены и охарактеризованы высоко гибкие и недорогие бессвинцовые композиты. При содержании 30 об.% BaTiO_3 в термопластичном полиуретане достигается значение диэлектрической проницаемости ~ 31 , что сопоставимо с композитами на основе ПВДФ. Ограничением в применении данной композиции является относительно невысокая термостойкость полиуретанов (120°C), что не позволяет применять ее в технологических процессах с более высокой температурой.

Результаты систематических исследований по синтезу полимерных составляющих для высокотермостойких светочувствительных композиций и нанокомпозитов сегнетоэлектрик/полимер на основе ПОА с изменением структуры исходных мономеров, а также оценка параметров пленочных покрытий, сформированных из них, представлены в работах группы сотрудников СПбГТИ(ТУ) и Института высокомолекулярных соединений [31, 105, 106, 133–138].

Таким образом, из обзора литературы следует, что, несмотря на эволюционный характер развития обсуждаемого направления прикладных научных исследований, о чем свидетельствует огромное количество патентов, в которых не предлагаются принципиально новые компоненты, а модифицируется, в основном, структура уже используемых полимеров и корректируется состав полифункциональных материалов, интерес к улучшению их характеристик не угасает. По мере совершенствования микроэлектронных приборов и оборудования происходит переход к миниатюрным многослойным микроструктурам, для изготовления которых необходимы надежные полифункциональные материалы. Полимерные

термостойкие покрытия могут с успехом заменить используемые в настоящее время неорганические материалы, такие как диоксид кремния, формирование слоев из которого весьма трудоемко и энергозатратно. Поэтому поиск новых высокотермостойких пленкообразующих полимерных составляющих для разработки светочувствительных композиций (материалов) с высокими диэлектрическими параметрами и гетерофазных нанокомпозитов на их основе весьма актуален.

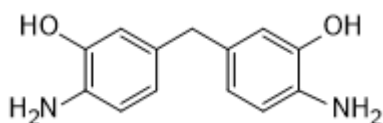
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества и вспомогательные реактивы

N,N-Диметилацетамид (99 %, т. кип. 165 °С, Sigma-Aldrich, CAS 127-19-5) очищали вакуумной перегонкой; эпихлоргидрин (99 %, т. кип. 117°С, Sigma-Aldrich, CAS 127-19-5) очищали вакуумной пергонкой; изофталойлхлорид (Sigma-Aldrich, CAS 99-63-8); формалин (техн., ООО «Трейдтехнология»); ацетон (х.ч., АО «БЕКТОН»); *o*-аминофенол (Sigma-Aldrich, CAS 95-55-6); H₂SO₄ (х.ч., АО «ЛенРеактив»); Na₂SO₃ (98 %, ч.д.а., ООО «НеваРеактив»); NaOH (х.ч., АО «Ленреактив»); KOH (х.ч., АО «Ленреактив»); KCl (х.ч., АО «Ленреактив»); тетрабутиламмоний бромид CAS 1643-19-2; Al (99.99 %, ООО «ЛАБ-3»); Pt (99.999 %, ООО «ПРОТЕХ») использовали без предварительной очистки; светочувствительный компонент – продукт взаимодействия 2-диазо-1-нафтол-4-сульфонилхлорида с фенолформальдегидной смолой – Posylux 2402 (ООО «ФРАСТ-М»); этиловый спирт, ректификованный из пищевого сырья «Экстра» (96.3 % ООО «Гатчинский спиртовой завод»); 4,4'-(перфторпропан-2,2-диил)бис(2-аминофенол) (97 %, Sigma-Aldrich, CAS 83558-87-6); 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропан (97 %, т. пл.245-248 °С, Sigma-Aldrich, CAS 83558-87-6); бис(3-амино-4-гидроксифенил)метанон (Sigma-Aldrich, MDL number: MFCD00233293); 4,4'-(перфторпропан-2,2-диил)дианилин (98 %, т.пл.195-198 °С, Sigma-Aldrich, CAS 1095-78-9); 4,4'-оксидианилин (97 %, Sigma-Aldrich, CAS 101-80-4); 4,4'-(1,3-фениленбис(окси))дианилин (98 %, Sigma-Aldrich, CAS 2479-46-1); 3,3'-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан-1,3-диил)бис(пропан-1-амин) (CAS 2469-55-8).

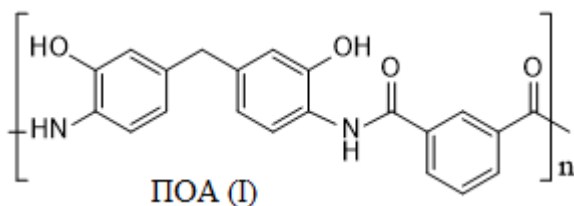
2.2. Методы синтеза

2.2.1. Синтез 5,5'-метиленбис(2-аминофенола)



В круглодонную четырехгорлую колбу, снабженную холодильником, мешалкой, термометром, капельной воронкой и газоотводной трубкой, заливали 200 мл воды и при перемешивании прибавляли 25 г концентрированной H₂SO₄, 40.0 г перекристаллизованного *o*-аминофенола и перемешивали 10 мин. После растворения *o*-аминофенола, добавляли 8 г сульфита натрия и 14.3 г формалина, смесь нагревали до (90 ÷ 95) °С и выдерживали при этой температуре 3 ч. По окончании выдержки реакционную массу охлаждали до (50 ÷ 60) °С и нейтрализовали 20%-ным раствором едкого натра до pH 7. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой (100 мл × 3 раза) и сушили при 50 °С. Выход 35.9 г (90 %), темно-коричневый аморфный порошок. Очистку продукта осуществляли двукратным переосаждением из 300 мл 5 % раствора HCl 70 мл 20%-ным раствором аммиака, выпавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой (150 мл × 5 раз), перекристаллизовывали из 500 мл водного ДМФА (1: 3). Выход 25.1 г (69 %), светло-оранжевый аморфный порошок, т. пл. 223 °С – 224 °С (лит. 222 °С – 224 °С) [139].

2.2.2. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида) – ПОА (I)



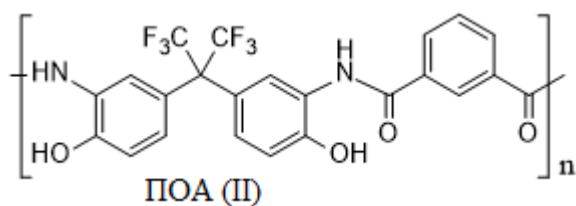
46.0 г (0.2 моль) 5,5'-метиленбис(2-аминофенола) растворяли при комнатной температуре в 180 мл ДМАА, содержащего не более 0.035 % влаги. Раствор охлаждали до $(-5 \div 0)^\circ\text{C}$ и к охлажденному раствору, в токе аргона, при перемешивании и постоянном охлаждении добавляли раствор 40.6 г (0.2 моль) изофталойлхлорида (ИФХ) в 30 мл ДМАА с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 40°C . После добавления всего количества раствора ИФХ охлаждение снимали и реакционную массу выдерживали при комнатной температуре с активным перемешиванием в течение 2 ч, затем снова охлаждали до $(-5 \div 0)^\circ\text{C}$ и по каплям в течение 15–20 мин добавляли 31.5 мл (0.4 моль) свежеперегнанного эпихлоргидрина (ЭПХ), после чего перемешивали раствор при комнатной температуре в течение 60 мин. Кинематическая вязкость (ν) реакционного раствора полимера составляла $1800 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Спектры ^{13}C ЯМР и ИК были записаны для порошкообразных образцов, полученных по методике, приведенной в разделе 2.3.

Спектры ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 400 МГц), δ (м.д.): 165.3, 150.2, 139.7, 135.2, 131.0, 129.2, 127.2, 125.1, 124.1, 119.9, 116.8, 40.8.

ИК спектр, см^{-1} : $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3273 с. (широкая); $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ар}}$ 3065 ср., 930–680 (внеплоскостные деформационные колебания полиядерных ароматических систем), $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ 2911 сл., 1425 ср. (ножничное), $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1647 ср. (амид I), 1603 ср. (амид II), 1334 ср. (амид III),

2.2.3. Синтез поли-(N-(5-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)-2-гидроксифенил)бензамида) – ПОА (II)



73.2 г (0.2 моль) 4,4'-(перфторпропан-2,2-диил)бис(2-аминофенола) растворяли в 180 мл ДМАА, содержащего не более 0.035 % влаги, при ком-

натной температуре. Раствор охлаждали до $(-5 \div 0)^\circ\text{C}$ и к нему в токе аргона при перемешивании одновременно из двух капельных воронок добавляли раствор 40.6 г (0.2 моль) ИФХ в 30 мл ДМАА и 9,5 мл (0.12 моль) свежеперегнанного ЭПХ с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 40°C . После добавления всего количества ИФХ охлаждение прекращали и реакционную массу выдерживали при комнатной температуре в течение 2 ч, затем снова охлаждали до $(-5 \div 0)^\circ\text{C}$ и по каплям в течение 15–20 мин добавляли оставшееся количество 22 мл (0.28 моль) ЭПХ, после чего перемешивали раствор при комнатной температуре в течение 60 мин. Кинематическая вязкость (ν) реакционного раствора полимера составляла $930 \text{ мм}^2/\text{с}$.

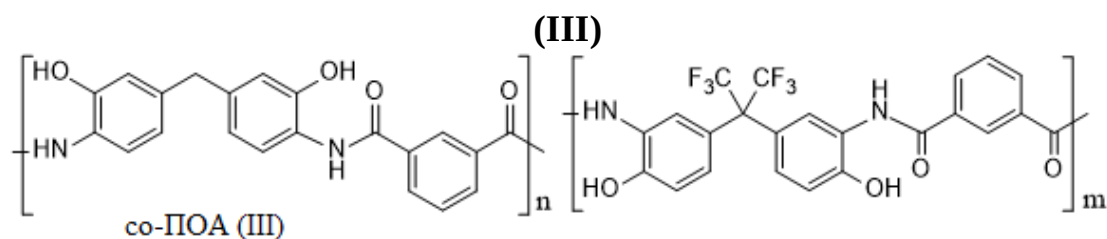
Спектры ^{13}C ЯМР и ^{19}F ЯМР и ИК были записаны для порошкообразных образцов, полученных по методике, приведенной в разделе 2.3.

Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6 , 400 МГц), δ (м.д.): 165.9, 145.4, 140.4, 135.2, 131.2, 131.1, 130.6, 129.2, 127.7, 127.2, 116.6, 109.2, 66.3.

Спектр ^{19}F ЯМР (DMSO-d_6 , 400 МГц) δ (м.д.): -62.99, -63.07, -63.22, -63.80 (кв).

ИК спектр, см^{-1} : $\nu(\text{O-H})$ 3217 ср. (широкая); $\nu(\text{C-H})_{\text{ар}}$ 3055 ср., 930–680 (внеплоскостные деформационные колебания полиядерных ароматических систем); $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ 2965 сл., 1435 ср. (ножничное); $\nu(\text{C=O})$ 1651 ср. (амид I); 1510 с. (амид II); $\nu(\text{C-F})$ 964 ср.

2.2.4 Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со-(N-(5-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)-2-гидроксифенил)бензамида) – со-ПОА



Синтез проводили по методике, аналогичной приведенной в разделе 2.2.3, используя смесь диаминов, взятых в мольном соотношении 0.8 : 0.2, а именно: 36.8 г (0.16 моль) 5,5'-метиленис(2-аминофенола) и 14.64 г (0.04 моль) 4,4'-(перфторпропан-2,2-диил)бис(2-аминофенола), в ДМАА, содержащем не более 0.035 % влаги. Кинематическая вязкость (ν) реакционного раствора полимера составляла 566 мм²/с.

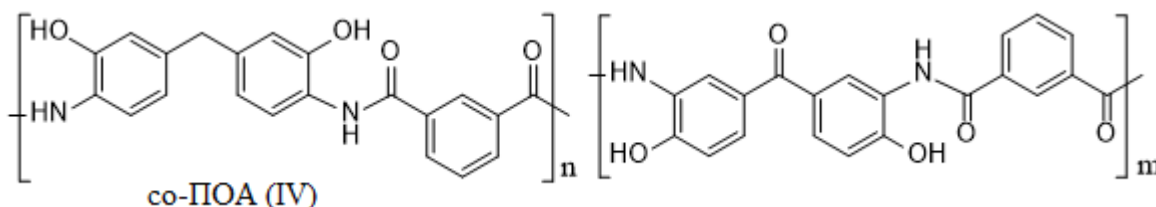
Спектры ¹³C и ¹⁹F ЯМР и ИК были записаны для порошкообразных образцов, полученных по методике, приведенной в разделе 2.3.

Спектры ¹³C ЯМР (DMSO-*d*₆, 400 МГц), δ (м.д.): 165.9, 165.3, 150.2, 140.4, 139.6, 135.4, 135.2, 131.2, 131.1, 130.6, 129.2, 127.7, 127.2, 125.1, 124.1, 119.9, 116.8, 109.2, 66.3, 40.8.

Спектр ¹⁹F ЯМР (DMSO-*d*₆, 400 МГц) δ (м.д.): -62.99, -63.07, -63.23, -63.79 (кв).

ИК спектр, см⁻¹: ν (O–H) 3219 ср. (широкая); ν (C–H)_{ар} 3054 ср., 930–680 (внеплоскостные деформационные колебания полиядерных ароматических систем); ν_{as} (CH₂) 2963 сл., 1435 ср. (ножничное); ν (C=O) 1650 ср. (амид I), 1512 с. (амид II); ν (C–F) 965 ср.

2.2.5. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-co(N-(2-гидрокси-5-(4-гидроксибензоил)фенил)бензамида) – co-ПОА (IV)



Синтез проводили по методике, аналогичной приведенной в разделе 2.2.3, используя смесь диаминов, взятых в мольном соотношении 0.8 : 0.2, а именно: 36.80 г (0.16 моль) 5,5'-метиленис(2-аминофенола) и 9.76 г (0.04 моль) бис(3-амино-4-гидроксифенил)метанона в ДМАА, содержащем не

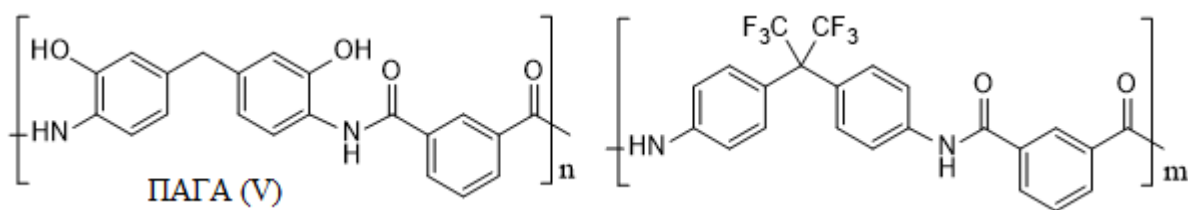
более 0.035 % влаги. Кинематическая вязкость (ν) реакционного раствора полимера составляла 768 мм²/с.

Спектры ¹³С ЯМР и ИК были записаны для порошкообразных образцов, полученных по методике, приведенной в разделе 2.3.

Спектры ¹³С ЯМР (DMSO-*d*₆, 400 МГц), δ (м.д.): 193.3, 165.5, 154.3, 150.2, 139.7, 137.1, 135.0, 131.3, 129.3, 129.1, 127.4, 127.1, 126.9, 125.9, 124.1, 121.2, 119.9, 115.8, 116.8, 40.8.

ИК спектр, см⁻¹: ν (O–H) 3240 ср. (широкая); ν (C–H)_{ар} 3078 ср., 930–680 (внеплоскостные деформационные колебания полиядерных ароматических систем); ν_{as} (CH₂) 2912 сл., 1427 ср. (ножничное); ν (C=O) 1643 ср. (амид I), 1524 с. (амид II).

2.2.6. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(4-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-фенилпропан-2-ил)фенил)бензамида) – ПАГА (V)



Синтез проводили по методике, аналогичной приведенной в разделе 2.2.2, используя смесь диаминов, взятых в мольном соотношении 0.8 : 0.2, а именно: 36.80 г (0.16 моль) 5,5'-метиленбис(2-аминофенола) и 13.36 г (0.04 моль) 4,4'-(перфторпропан-2,2-диил)дианилина в ДМАА, содержащем не более 0.035% влаги. Кинематическая вязкость (ν) реакционного раствора полимера составляла 835 мм²/с.

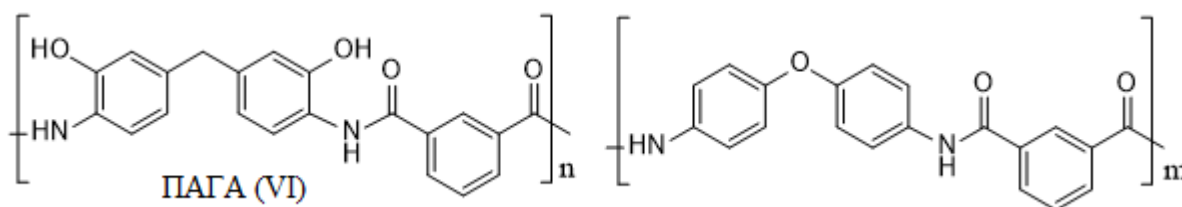
Спектры ЯМР ¹³С и ¹⁹F и ИК были записаны для порошкообразных образцов, полученных по методике, приведенной в разделе 2.3.

Спектры ¹³С ЯМР (DMSO-*d*₆, 400 МГц), δ (м.д.): 165.9, 165.3, 150.2, 140.4, 139.6, 135.4, 135.2, 131.2, 131.1, 130.6, 129.2, 127.7, 127.2, 125.1, 124.1, 119.9, 116.8, 109.2, 66.3, 40.8;

Спектр ^{19}F ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, 400 МГц) δ (м.д.): -62.97, -63.05, -63.29, -63.80 (кв).

ИК спектр, см^{-1} : $\nu(\text{O-H})$ 3248 ср. (широкая); $\nu(\text{C-H})_{\text{ар}}$ 3057 ср., 930–680 (внеплоскостные деформационные колебания полиядерных ароматических систем); $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ 2980 сл., 1425 ср. (ножничное); $\nu(\text{C=O})$ 1649 ср. (амид I), 1514 с. (амид II); $\nu(\text{C-F})$ 966 ср.

2.2.7. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со-(N-(4-феноксифенил)бензамида) – ПАГА (VI)



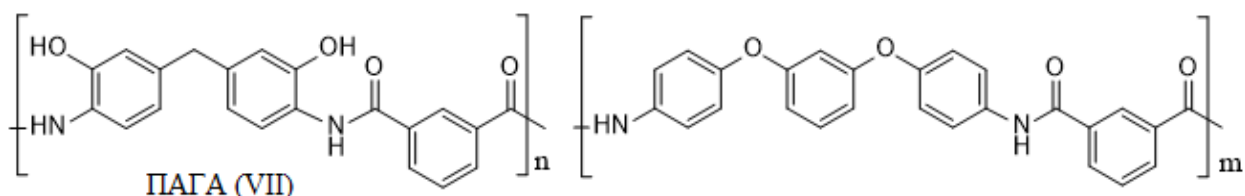
Синтез проводили по методике, аналогичной приведенной в разделе 2.2.2, используя смесь диаминов, взятых в мольном соотношении 0.8 : 0.2, а именно: 36.8 г (0.16 моль) 5,5'-метиленбис(2-аминофенола) и 8.0 г (0.04 моль) 4,4'-оксидианилина в ДМАА, содержащем не более 0.035% влаги. Кинематическая вязкость (ν) реакционного раствора составляла 1780 $\text{мм}^2/\text{с}$.

Спектр ^{13}C ЯМР и ИК спектры были записаны для порошкообразных образцов, полученных по методике, приведенной в разделе 2.3.

Спектры ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, 400 МГц), δ (м.д.): 165.4, 165.2, 153.4, 150.2, 139.7, 135.6, 135.1, 135.0, 131.1, 129.2, 127.4, 125.1, 124.1, 122.6, 119.9, 119.2, 116.8, 40.8.

ИКС, см^{-1} : $\nu(\text{O-H})$ 3294 ср. (широкая); $\nu(\text{C-H})_{\text{ар}}$ 3067 ср., 930–680 (внеплоскостные деформационные колебания полиядерных ароматических систем); $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ 2982 сл., 1427 ср. (ножничное); $\nu(\text{C=O})$ 1649 ср. (амид I), 1526 с. (амид II); $\nu(\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ар}})$ 1232 ср.

2.2.8. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(4-(3-феноксифенокси)фенил)бензамида) – ПАГА (VII)



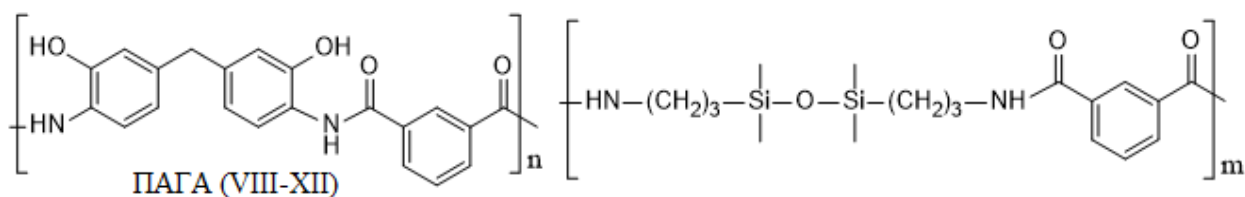
Синтез проводили по методике, аналогичной приведенной в разделе 2.2.2, используя смесь диаминов взятых в мольном соотношении 0.8 : 0.2, а именно: 36.8 г (0.16 моль) 5,5'-метиленбис(2-аминофенола) и 11.7 г (0.04 моль) 4,4'-(1,3-фениленбис(окси))дианилина в ДМАА, содержащем не более 0.035 % влаги. Кинематическая вязкость (ν) реакционного раствора полимера составляла 550 мм²/с.

Спектры ¹³C ЯМР и ИК спектры были записаны для порошкообразных образцов, полученных по методике, приведенной в разделе 2.3.

Спектры ¹³C ЯМР ((DMSO-*d*₆, 400 МГц), δ (м.д.): 165.4, 165.3, 159.2, 152.1, 150.2, 139.7, 135.7, 135.6, 135.2, 131.5, 131.0, 129.2, 127.2, 125.1, 124.1, 122.6, 120.2, 119.9, 116.8, 112.6, 40.8.

ИКС, см⁻¹: ν (O–H) 3254 ср. (широкая); ν (C–H)_{ар} 3061 ср., 930–680 (внеплоскостные деформационные колебания полиядерных ароматических систем); ν_{as} (CH₂) 2982 сл., 1423 ср. (ножничное); ν (C=O) 1643 ср. (амид I), 1520 с., (амид II); ν (C_{ар}–O–C_{ар}) 1230, 1207 ср.

2.2.9. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамид)-со(N-(3-(1,1,3,3-тетраметил-3-пропилдисилоксанил)пропил)бензамидов) – ПАГА (VIII-XII)



Синтез проводили по методике, аналогичной приведенной в разделе 2.2.2, используя смесь диаминов 5,5'-метиленис(2-аминофенола) и 3,3'-(1,1,3,3-тетраметилдисиоксан-1,3-диил)бис(пропан-1-амин), взятых в мольном соотношении, указанном в разделе 3.1.4, Таблица 8, в ДМАА, содержащем не более 0.035 % влаги.

Спектры ^{13}C ЯМР и ИК спектры были записаны для порошкообразных образцов, полученных по методике, приведенной в разделе 2.3.

Спектр ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 400 МГц), δ (м.д.): 165.3, 150.2, 139.7, 135.2, 131.0, 129.2, 127.2, 125.1, 124.1, 119.9, 116.8, 42.9, 40.8, 23.6, 21.9, 15.7.

ИК спектр, cm^{-1} : $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3271 cm^{-1} (широкая); $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ар}}$ 3053 cm^{-1} , 930–680 (внеплоскостные деформационные колебания полиядерных ароматических систем); $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$ 2980 cm^{-1} сл., 1425 cm^{-1} (ножничное); $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1643 cm^{-1} (амид I), 1524 cm^{-1} (амид II); $\nu(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$ 1252 cm^{-1} , $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 1060.

2.3. Получение порошкообразных образцов полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-XII)

10 мл реакционного раствора полимера, полученного способом, приведенным в разделах 2.2.2-2.2.9, разбавляли 20 мл ДМАА и прикапывали полученный раствор в 500 мл охлажденного до $(-5 \div 0)^\circ\text{C}$ этанола. Выпавший осадок отфильтровывали, дважды промывали на фильтре осаждающим растворителем (30 мл), затем ацетоном (30 мл) и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 70°C 5 ч. Выход 80 - 90 %.

2.4. Формирование пленок полимеров и сополимеров на полупроводниковом субстрате и оценка их адгезии

Формирование пленок проводили методом Spin coating на рабочих пластинах, используемых в микроэлектронных производствах, на установке для нанесения фоторезиста Polos SPIN150i фирмы SPS Semiconductor

Production System. В качестве пластин были выбраны: монокристаллический кремний n- и p-типа производства Ferrotec Nord Corporation (Si), нитрид кремния (Si_3N_4), кремниевые пластины со слоем термического оксида кремния (SiO_2/Si), монокристаллический кремний с напыленным слоем алюминия (Al/Si). Диаметр пластины – 60 мм, объем раствора полимера – 2 мл, время центрифугирования – 30 с. Пластину с нанесенным полимерным слоем сушили на термоплите с термоконтроллером C-MAG HS 7 (IKA) при 105 °C 20 мин. Толщину сформированной пленки измеряли на микроинтерферометре МИИ-4 (АО «ЛОМО»). Заданная толщина пленки 3 мкм для каждого полимера достигалась варьированием скорости вращения центрифуги (1000-2000 об/мин).

Адгезия сформированных пленок оценивалась по отслаиванию квадратов пленки на липкую ленту марки SP3007 методом решетчатого надреза. Надрезы были выполнены (ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013)) однолезвийным режущим инструментом с жестким лезвием с V-образной режущей кромкой (толщина лезвия $0,43 \pm 0,03$ мм, угол заточки кромки (режущая часть) 20° - 30°). Расстояние между надрезами 1 мм. Лезвие режущего инструмента держали перпендикулярно к поверхности испытуемой пластинки. При равномерном давлении на режущий инструмент, используя металлическую линейку (в качестве шаблона), наносят на покрытие одиннадцать надрезов при равномерной скорости резания в направлении от себя длиной не менее 20 мм. Повторяли указанную операцию под углом 90° к первоначальным надрезам для получения решетки с четко выраженными точками пересечения. Все надрезы должны доходить до подложки. Центр липкой ленты (ширина ленты должна быть не менее 50 мм) помещали на решетку параллельно одному из направлений надрезов, разглаживали ленту пальцем по поверхности решетки и на расстоянии не менее 20 мм за решеткой. Цвет полимерного покрытия, видимый через ленту, являлся показателем полного контакта. Через 5 мин после приклеивания ленты ее удаляли, держа за свободный конец под углом, примерно 60°.

Оценку проводили визуально (используя лупу), при хорошем освещении, определяя отношение количества отслоившихся квадратов к общему числу квадратов (Таблица 2).

Таблица 2 – Отношение отслоившихся квадратов полимерной пленки от субстрата к общему числу квадратов, сформированных в пленке

№п/п	Полимер	Тип субстрата			
		Si	Si ₃ N ₄	SiO ₂ /Si	Al/Si
1	ПОА (I)	29/100	28/100	35/100	5/100
2	ПОА (II)	37/100	41/100	40/100	6/100
3	со-ПОА (III)	28/100	44/100	39/100	6/100
4	со-ПОА (IV)	30/100	48/100	43/100	6/100
5	ПАГА (V)	28/100	47/100	41/100	5/100
6	ПАГА (VI)	30/100	45/100	42/100	5/100
7	ПАГА (VII)	28/100	44/100	40/100	6/100
8	ПАГА (VIII)	25/100	27/100	34/100	5/100
9	ПАГА (IX)	18/100	25/100	32/100	6/100
10	ПАГА (X)	0/100	1/100	2/100	5/100
11	ПАГА (XI)	1/100	0/100	2/100	5/100
12	ПАГА (XII)*	-	-	-	-

*Плохое пленкообразование, оценить не удалось.

2.5. Приготовление светочувствительных композиций (фоторезистов) и формирование микрофоторельефа на полупроводниковом субстрате

Светочувствительные композиции получали смешением 100 г реакционного полимерного раствора (смотри разделы 2.2.2–2.2.9) с 25 %-ным раствором светочувствительного компонента Rosylux 2402 в ДМАА при массовом соотношении компонентов 5 : 1 (исходя из массы сухого полимера) при комнатной температуре (Таблица 3). Смесь перемешивали при комнатной температуре 3 ч, затем дважды фильтровали через фильтр Millipor

с диаметром пор 10 и 1 мкм. Все операции по приготовлению, хранению и использованию фоторезистов проводили в отсутствие света.

Формирование пленок фоторезистов на подложках из монокристаллического кремния с напыленным слоем алюминия ($\text{Al/SiO}_2/\text{Si}$) и их термообработку проводили по методикам, приведенным в разделе 2.4.

Создание микрофоторельефа в пленках фоторезистов осуществляли с помощью их экспонирования через маску ртутной лампой высокого давления на установке ЭМ 576 (источник экспонирования – лампа ДРШ-250, $\lambda = 365\text{--}406$ нм) и проявления полученного скрытого изображения в водном растворе гидроксида калия (КОН). Концентрацию раствора КОН в проявителе (Раздел 3.3 Таблица 9) и время проявления для получения качественного позитивного изображения подбирали экспериментально для каждой светочувствительной композиции. При проявлении создается изображение позитивного типа.

Таблица 3 – Массовое соотношение сухого полимера в 100 г реакционного раствора к светочувствительному компоненту Posylux 2402

№п/п	Композиция	Масса сухого полимера в 100 г реакционного раствора, г	Масса Posylux 2402, г
1	ПОА (I) : Posylux 2402	23.7	4.74
2	ПОА (II) : Posylux 2402	30.0	6.0
3	со-ПОА (III) : Posylux 2402	20.3	4.06
4	со-ПОА (IV) : Posylux 2402	18.8	3.76
5	ПАГА (V) : Posylux 2402	20.0	4.0
6	ПАГА (VI) : Posylux 2402	18.6	3.72
7	ПАГА (VII) : Posylux 2402	19.6	3.92
8	ПАГА (X) : Posylux 2402	19.3	3.86
9	ПАГА (XI) : Posylux 2402	19.4	3.88

2.6. Определение индексов термостойкости полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X) в порошках, пленках и пленках фоторезистов на полупроводниковом субстрате

2.6.1. Порошкообразные образцы

Термостойкость порошков ПОА (I, II), со-ПОА (III, IV) и ПАГА (V-VII, X) оценивали методом термогравиметрического анализа на установке совмещенного термического анализа DTG-60 (Shimadzu) с использованием открытых корундовых тиглей (в самогенерируемой атмосфере) в интервале температур 20 °С – 550 °С. Скорость нагрева образцов массой 10 мг составляла 5 град·мин⁻¹. Для каждого образца определяли индекс термостойкости в виде параметров τ_5 и τ_{10} в интервале температур 350 °С – 550 °С. Результаты представлены в раздел 3.4, Таблица 10.

2.6.2. Пленки полимеров и фоторезистов, сформированные на субстрате

Термообработку и последующую оценку термических свойств пленок полимеров и фоторезистов на их основе проводили однотипно: раствор полимера или фоторезиста наносили методом Spin coating на подложку Al/SiO₂/Si (как описано в разделе 2.4) и в ступенчатом режиме нагревали пластину с пленкой на термоплите с термоконтроллером C-MAG HS 7 (IKA) до 550 °С с интервалом 50 °С с выдержкой при каждой температуре 30 мин. Взвешивали пленку после каждой ступени прогрева и для каждого образца определяли индекс термостойкости в виде параметров τ_5 и τ_{10} в интервале температур 350 °С – 550 °С. Результаты представлены в разделе 3.4, Таблица 10.

2.7. Подготовка образцов пленок полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X) и измерение их электрофизических параметров

Конденсаторные структуры для измерения электрофизических параметров пленок формировали на пластинах монокристаллического кремния электронной проводимости с кристаллографической ориентацией (100). Часть пластин окисляли в осушенном кислороде при 1000 °С. Толщина пленки оксида кремния составляла 150 нм. Нижние сплошные платиновые электроды наносили методом высокочастотного магнетронного распыления толщиной 80 нм на установке Mantis Qprep500 (Mantis). В качестве мишеней использовали мишень из Pt (99.999 %, ООО «ПРОТЕХ»).

Затем на поверхности подложки Pt/SiO₂/Si формировали диэлектрическое покрытие из полимерной пленки, полученной по методике, описанной в разделе 2.4, термической обработкой до 350 °С с интервалом 50 °С и выдержкой при каждой температуре 30 мин. На сформированное покрытие методом ионно-плазменного напыления через теневую маску наносили систему верхних Pt электродов диаметром 2 мм. Толщина верхних платиновых электродов составляла 100 нм.

Диэлектрические параметры для конденсаторных структур, сформированных из пленок полимеров, измеряли на частоте 200 кГц при комнатной температуре на LCR-метре E7-20. Результаты измерений электрофизических параметров пленок представлены в разделе 3.5, Таблица 11.

2.8. Приготовление пленкообразующих композитов сегнетоэлектрик/полимер на основе ПОА (I), ПАГА (V) и ПАГА (X)

Пленкообразующие композиты были приготовлены на основе полученных растворов полимеров ПОА (I), ПАГА (V, X) и нанодисперсного

порошка твердого раствора сегнетоэлектрика
 $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.04}\cdot\text{Na}_{0.075}\text{Bi}_{0.075}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ (ЦТСНВ-1) в качестве наполнителя, имеющего следующие параметры: диэлектрическая проницаемость 2250 ± 560 ; $\text{tg}\delta = 0,019$ (в слабых полях при $E = 25\text{кВ/м}$); $\text{tg}\delta = 0,3$ (в сильных полях при $E = 300\text{ кВ/м}$); температура Кюри – $240\text{ }^\circ\text{C}$.

Соотношение полимер (из расчета на сухой остаток): сегнетоэлектрический наполнитель – от 1:1,3 до 1:1,5.

Процесс изготовления композита включал следующие операции: смешение навески ЦТСНВ-1 с N,N-диметилацетамидом, тщательное перемешивание суспензии; отстаивание ее в течение 180 мин; отделение верхнего слоя с взмученными частицами от осадка методом декантирования; последующее смешение при комнатной температуре слитой суспензии – «молока» наполнителя в N,N-диметилацетамиде – с навеской реакционного раствора полимера. Количество введенного наполнителя в полимер оценивали по разности масс взятой навески и осевших после отстаивания частиц.

Ультразвуковое диспергирование композитов полимер/сегнетоэлектрик проводили с использованием ультразвукового генератора ИЛ10-0.63 мощностью 630 Вт с магнитострикционным преобразователем типа ПМС-О.63/22, работающем на резонансной частоте 22000 Гц. Время диспергирования 60 мин.

2.9. Подготовка образцов пленок композитов сегнетоэлектрик/полимер на основе ПОА (I) , ПАГА (V) и ПАГА (X) и измерение их электрофизических параметров

Пленки композитов сегнетоэлектрик/полимер формировали на подложках $\text{Pt/SiO}_2/\text{Si}$ размером 2 x 2 см, подготовленных по методике, описанной в разделе 2.6, методом осаждения из суспензии сегнетоэлектрического наполнителя в растворе полимера. Подготовленную

подложку на держателе погружали на дно сосуда в суспензию композита, предварительно обработанного ультразвуковым излучением (раздел 2.8), и выдерживали определенное время (Раздел 3.6, Таблица 12). После извлечения подложки из суспензии полимер над слоем диэлектрического наполнителя удаляли либо в ручном режиме пористым материалом – фильтровальной бумагой, - либо с использованием Spin coating (скорость вращения центрифуги не более 300 об/мин). Остаточную плёнку композита сегнетоэлектрик/полимер на подложке подвергали термической обработке до 350 °С с интервалом 50 °С с выдержкой при каждой температуре 30 мин. На сформированное покрытие методом ионно-плазменного напыления через теневую маску наносили систему верхних электродов диаметром 2 мм и толщиной 100 нм.

Диэлектрические параметры для конденсаторных структур, сформированных из пленок полимеров, измеряли на частоте 200 кГц при комнатной температуре на LCR-метре E7-20. Результаты измерений электрофизических параметров пленок представлены в разделе 3.6, Таблица 12.

2.10 Методы исследования

2.10.1. Анализ структуры синтезированных соединений

Для подтверждения строения синтезированных в работе полимеров использовались методы ^{13}C ЯМР, ИК спектроскопии.

ИК спектры твердых веществ в таблетках KBr регистрировали на спектрометре Shimadzu FTIR-8400 S в волновом диапазоне 4000–600 cm^{-1} .

Спектры ^{13}C ЯМР регистрировали в растворе DMSO- d_6 на спектрометре Bruker AC-400, внутренний стандарт – тетраметилсилан.

2.10.2. Методы гидродинамики и оптики

Исследования методами молекулярной гидродинамики (вискозиметрия, поступательная диффузия) выполнены на фракциях полимеров ПОА (I), ПАГА (V, X).

2.10.2.1. Методика фракционирования

Фракции исследованных полимеров ПОА (I), ПАГА (V, X) получены методом дробного осаждения из реакционного раствора полимера в ДМАА этанолом. Веса полученных фракций Δm представлены в Таблицах 4-6.

Таблица 4 – Веса полученных фракций Δm , характеристические вязкости $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D_0 , молекулярные массы $M_{D[\eta]}$ для фракций образца ПОА (I), фракционированного в системе ДМАА – этиловый спирт.

Фракция	Δm , мг	$[\eta]$, см ³ /г	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{D[\eta]}$, г/моль
1	560	53	2.95	98000
2	101	45	3.3	82600
3	166.5	21.6	7.0	18000
4	38.5	16.3	9.9	8600
5	92.6	11.3	12.0	7000

Таблица 5 – Веса полученных фракций Δm , характеристические вязкости $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D_0 , молекулярные массы $M_{D[\eta]}$ для фракций образца ПАГА (V), фракционированного в системе ДМАА – этиловый спирт

Фракция	Δm , мг	$[\eta]$, см ³ /г	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{D[\eta]}$, г/моль
1	140	Не растворяется		
2	320	59	2.5	95 000
3	550	49	3.5	42 000
4	700	36	4.9	21 000
5	130	33		25 000

Фракция	Δm , мг	$[\eta]$, см ³ /г	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{D[\eta]}$, г/моль
6	210	34	4.6	26 000
7	200	28		15 000
8	240	25		15 000
9	320	24		9 000
10	200	10	6.9	15 000
11	80	18		8000
12	840	16	7.9	4500
13	70	-	-	-

Таблица 6 – Веса полученных фракций Δm , характеристические вязкости $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D_0 , молекулярные массы $M_{D[\eta]}$ для фракций образца ПАГА (X), фракционированного в системе ДМАА – этиловый спирт

Фракция	Δm , мг	$[\eta]$, см ³ /г	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{D[\eta]}$, г/моль
1	340	Не растворяется		
2	1180	48	6.4	7000
3	370	57	5.3	10300
4	200	53	7.1	6300
5	250	36	7.7	5300
6	170	28	7.8	6200
7	330	20	8.1	4500

2.10.2.2. Вискозиметрия

Вязкость растворов полученных фракций сополимеров измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда в ДМАА. Время истечения растворителя составляло 70 с. Значения характеристических вязкостей растворов $[\eta]$ получены экстраполяцией Хаггинса $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$, где c – концентрация раствора, $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, $\eta_r = \eta/\eta_0$ – отношение вязкости раствора η к вязкости растворителя η_0 (Рисунки 24–26).

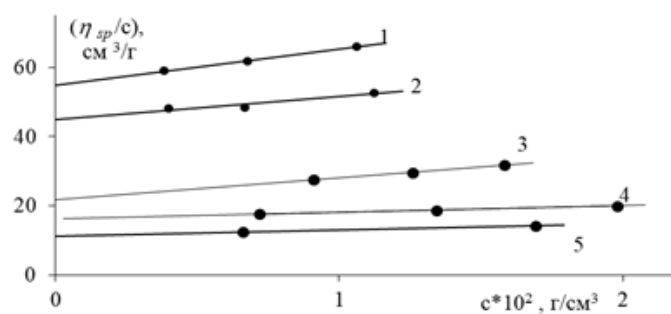


Рисунок 24 – Определение характеристических вязкостей $[\eta]$ для фракций образца ПОА (I) в ДМАА. Обозначения прямых соответствуют номерам фракций в Таблице 4

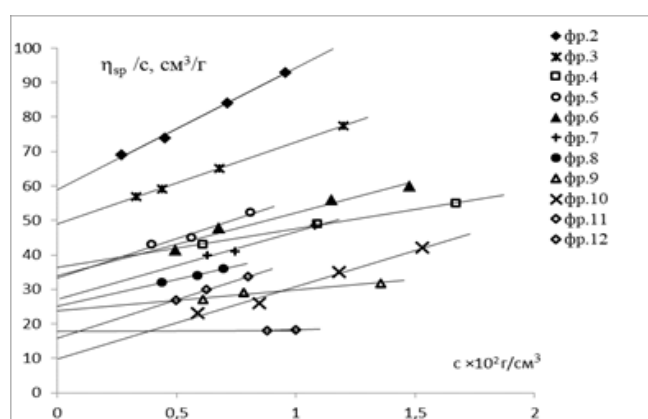


Рисунок 25 – Определение характеристических вязкостей $[\eta]$ для фракций образца ПАГА (V) в ДМАА. Обозначения прямых соответствуют номерам фракций в Таблице 5

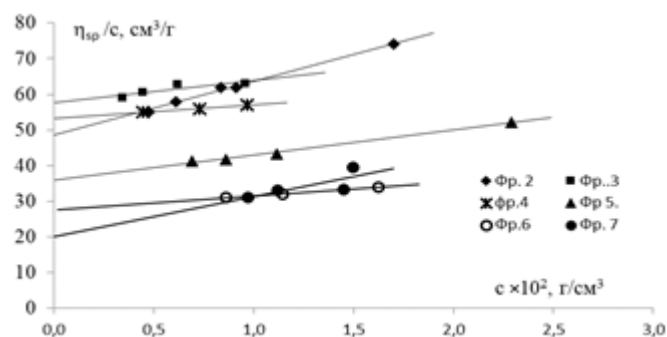


Рисунок 26 – Определение характеристических вязкостей $[\eta]$ для фракций образца ПАГА (X) в ДМАА. Обозначения прямых соответствуют номерам фракций в Таблице 6

2.10.2.3. Поступательная диффузия

Поступательную изотермическую диффузию полимеров изучали при 24 °С, используя поляризационный диффузомер Цветкова [140, 141], классическим методом образования границы между раствором и растворителем, которую фиксировали через определенные промежутки времени. Исследования проводили в металлической кювете с тефлоновым вкладышем толщиной 2 см по ходу луча.

Дисперсию $\overline{\sigma^2} = (Q/H)^2/2\pi$ (1) рассчитывали методом максимальной ординаты H и площади Q [142, 143]: Q – площадь, охватываемая диффузионной кривой, H – ее максимальная ордината.

Коэффициенты диффузии D_0 фракций определяли из наклона линейных зависимостей дисперсии диффузионной границы $\overline{\sigma^2}$ от времени (Рисунки 27–39) по формуле:

$$D_0 = (1/2) \frac{\partial \overline{\sigma^2}}{\partial t} \quad (2)$$

Концентрация растворов c не превосходила $0.1 \cdot 10^{-2}$ г/см³, что соответствует практически предельному разбавлению и тем самым исключает необходимость экстраполяции данных измерений к $c = 0$.

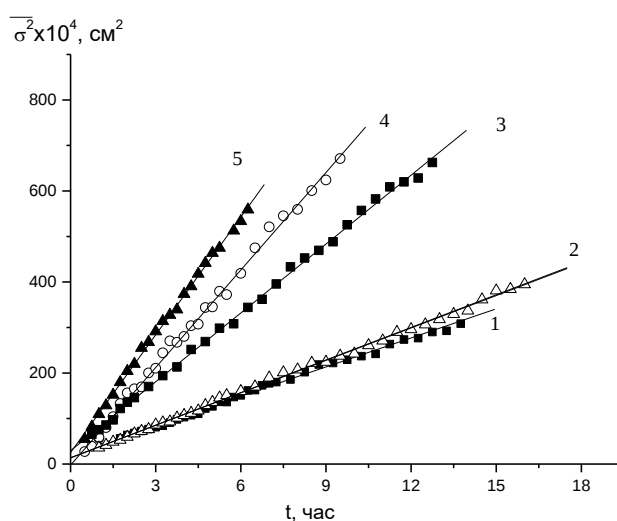


Рисунок 27 – Зависимость дисперсии диффузионной границы $\overline{\sigma^2}$ от времени для ПОА (I). Обозначения прямых соответствуют номерам фракций в

Таблице 4

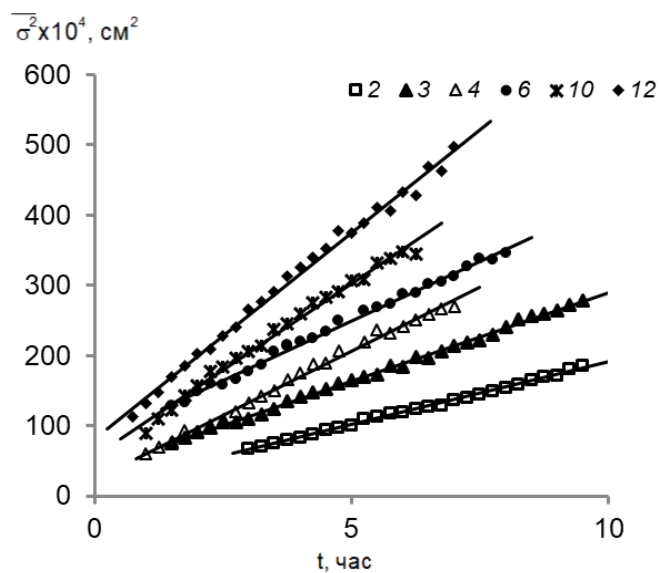


Рисунок 28 – Зависимость дисперсии диффузионной границы $\overline{\sigma^2}$ от времени для со-ПОА (V). Обозначения прямых соответствуют номерам фракций в Таблице 5

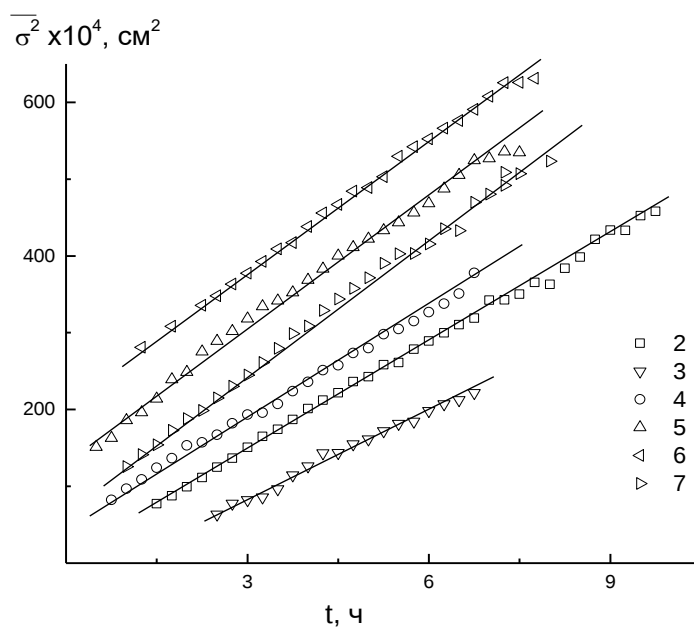


Рисунок 29 – Зависимость дисперсии диффузионной границы $\overline{\sigma^2}$ от времени для со-ПОА (X). Обозначения прямых соответствуют номерам фракций в Таблице 6

2.10.3. Исследование молекулярно-массовых характеристик ПОА (I) методом эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии

Образец полимера ПОА (I) был проанализирован методом эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии, используя хроматографический комплекс Agilent-1260 Infinity, оборудованный двумя колонками с сорбентом PLgel MIXED-C (размеры колонок 7.5x300 мм, размер частиц 5 мкм). Режим элюирования изократический, элюент – ДМФА, содержащий 0.1 моль/л LiBr (скорость потока 1 мл/мин при 50 °С). При хроматографировании применяли рефрактометрический детектор. Молекулярно-массовые характеристики ПОА (I) определяли с помощью калибровки по ПММА стандартам. Полученные результаты представлены в Таблице 7 и на Рисунке 30.

Таблица 7 – молекулярно-массовых характеристик ПОА (I)

Образец	Метод	M_n	M_w	$\bar{D}$
ПОА (I)	RID	18 000	46 400	2.58

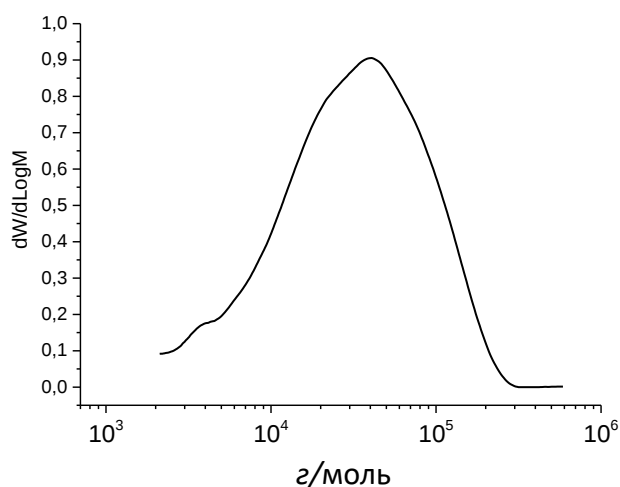


Рисунок 30 – Молекулярно-массовое распределение ПОА (I)

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным подходом к созданию высокотермостойких светочувствительных композиций является поиск новых полимерных составляющих, которые могли бы обеспечить требуемые эксплуатационные параметры сформированного с помощью таких композиций высокоразрешенного пленочного микрофоторельефа. Известные высокотермостойкие светочувствительные композиции, разработанные ведущими химическими фирмами [33, 144–147], включали, в основном, фторсодержащие поли(*o*-гидроксиамиды), а полимерной основой разработанной в России и хорошо зарекомендовавшей себя в отечественных микроэлектронных производствах композиции является поли(*o*-гидроксиамид) – ПОА (I), получаемый по следующей схеме [27–29, 138, 148–154]:

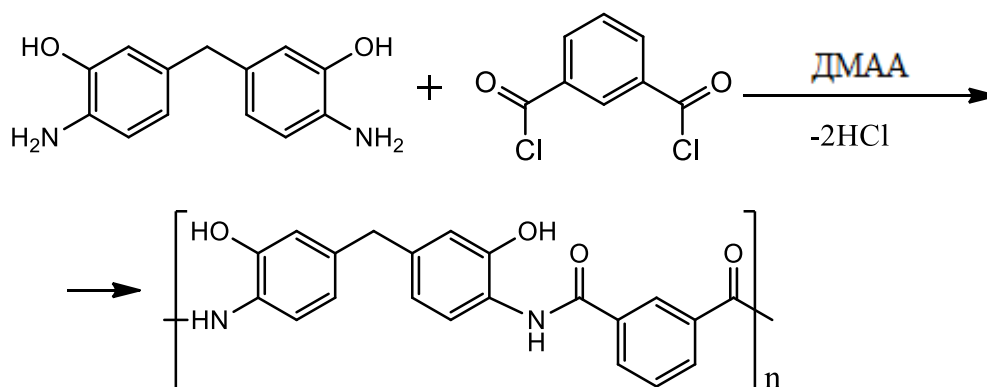


Рисунок 31 – Схема получения ПОА (I)

Эта композиция позволяла формировать адгезионно-прочные пленки на таких субстратах, как поликор, сапфир, GaAs, на кремниевых субстратах с напыленным слоем металла (Al/Si, Cr/Si, Au/Si, Ni/Si) с хорошими планаризирующими свойствами (до 75 %). Пленки обладали термостойкостью (до 400 °C), однако, она была ниже, чем у известных фторсодержащих поли(*o*-гидроксиамидов). Особенно это было заметно на порошкообразном образце ПОА (I). Кроме этого, пленки ПОА (I) и пленки из композиции на

его основе не обладали достаточной адгезией к Si-содержащим подложкам, что уменьшало выход “годных” структур на этапе создания микросхемы.

Поэтому одной из задач работы являлся синтез аналогов ПОА (I) – сополимеров, включающих, наряду с базовыми поли(*o*-гидроксиамидными) звеньями на основе 5,5'-метиленис(2-аминофенола) и изофталойлхлорида, обеспечивающими сохранение положительных свойств базового поли(*o*-гидроксиамида), новые структурные единицы на основе бис-амино- и бис-аминогидроксипроизводных с различными мостиковыми фрагментами, и того же кислотного компонента – изофталойлхлорида.

Изменяя свойства полимерной матрицы, можно в достаточно широких пределах влиять на параметры и функциональное назначение создаваемых материалов.

Техническое решение – синтез и использование новых сополимеров – для разработки на их основе двух типов материалов: 1) высокотермостойкой светочувствительной композиции с нафтохинондиазидным производным в качестве светочувствительного компонента и 2) композита сегнетоэлектрик/полимер для пленочных конденсаторных структур.

Исследование зависимости «структура макромолекулы – свойства полимера», такие как пленкообразующая способность, термостойкость порошков и пленок, их электрофизические характеристики, проводилось в ряду синтезированных полимеров с изменением структуры мостика второго диаминоного фрагмента. Выбор объектов исследования, молярное соотношение вводимых в реакцию диаминов планировали таким образом, чтобы полученные полимеры могли использоваться в качестве полимерной составляющей светочувствительной композиции с нафтохинондиазидными светочувствительными компонентами, а именно, сохраняли растворимость в щелочных растворах, что необходимо для формирования при проявлении после экспонирования адгезионно-прочного, термо-, хемостойкого микрофоторельефа с высокими диэлектрическими параметрами.

Синтез новых полимерных матриц для создания термостойких композитов сегнетоэлектрик/полимер и изучение их свойств остаются актуальными из-за растущего практического применения этих материалов при создании пленочных конденсаторных структур. Выбор метода изготовления нанокомпозитов на базе системы диэлектрическая матрица/сегнетоэлектрический нанодисперсный наполнитель позволяет, с одной стороны, исключить в значительной степени неопределенность в стехиометрии, структуре, размере зерна вводимой сегнетоэлектрической фазы. С другой стороны, изменяя свойства матрицы, можно в достаточно широких пределах изменять параметры и функциональное назначение создаваемых гетерофазных нанокомпозитов. В данной работе решалась задача разработки технологии получения термостойкого композитного сегнетоэлектрик/полимер покрытия с повышенными значениями диэлектрической проницаемости и пониженным значением тангенса угла диэлектрических потерь. Процесс создания композита включает получение полимерной матрицы с высокой адгезией к различным типам проводящих субстратов и способа диспергирования частиц сегнетоэлектрика в композите. Основными проблемами, требующими решения при формировании таких покрытий, являются снижение размера и степени агрегирования зерен сегнетоэлектрика, а также необходимость обеспечения достаточно высокой степени загрузки композита наполнителем.

3.1. Синтез гомо- и сополимеров

3.1.1. Синтез 5,5'-метиленбис(2-аминофенола)

Поскольку при постановке работы предполагалось включение в структуру новых сополимеров фрагмента базового ПОА (I), обеспечивающего сохранение полезных свойств этого полимера, в ходе работы был усовершенствован метод синтеза 5,5'-метиленбис(2-

аминофенола), который используется в качестве диаминного компонента в реакции поликонденсации с изофталойлхлоридом, приводящей к ПОА (I).

5,5'-Метиленбис(2-аминофенол) получали реакцией 2-аминофенола с формалином в присутствии серной кислоты и сульфата натрия [139]. Этот путь синтеза позволяет получать целевой продукт в одну стадию из доступных исходных компонентов. Ключевым моментом при проведении этого синтеза является количество добавляемой кислоты, влияющей на положение равновесия между свободным основанием 2-аминофенола и его протонированной формой: получение целевого мономера обеспечивается наличием в реакционной массе достаточного количества свободного основания, что препятствует образованию его структурного изомера – 3,3'-метиленбис(6-аминофенола). К сожалению, реакция сопровождается сильным смолообразованием, избежать которого не удастся даже при проведении ее в токе аргона, варьировании времени и температуры проведения, введении в реакционную массу восстановителя - дитионита натрия. Очистка конечного диамино-дигидроксипроизводного с применением активированного угля для наших целей недопустима, так как уголь может проходить через фильтрующий материал и загрязнять конечный продукт, и вследствие этого присутствовать в полимерном растворе, который используется для приготовления светочувствительных композиций. Такие примеси так же приводят к снижению выхода “годных” структур, подходящих для формирования микросхем. Поэтому пришлось применить двукратное переосаждение целевого мономера из соляной кислоты водным аммиаком с последующей перекристаллизацией из водного ДМФА. Конечный продукт, соответствующий имеющимся в литературе характеристикам, удалось выделить с выходом 48 %, тогда как в исходной прописи после кристаллизации с углем он составляет 65 %.

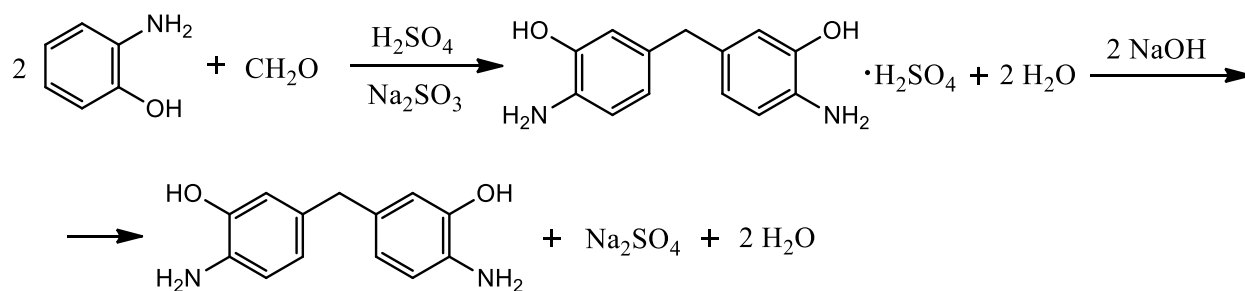


Рисунок 32 – Схема получения 5,5'-метиленбис(2-аминофенола)

3.1.2. Синтез поли(*o*-гидроксиамидов)

3.1.2.1. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида) – ПОА (I)

Поли(*o*-гидроксиамид) ПОА (I) (Рисунок 30), получаемый реакцией поликонденсации 5,5'-метиленбис(2-аминофенола) с изофталойлхлоридом, известен с 1960-х годов [97, 144, 155]. Первоначально он использовался в качестве полимерного связующего твердых композитов в виде порошка, и при разработке условий его синтеза основное внимание было направлено на получение образцов полимера с молекулярной массой, превышающей 200000 [156].

В отличие от твердых композитных материалов, требования к полимерному составляющему при создании светочувствительных пленкообразующих композиций иные, что потребовало корректировки условий проведения реакции поликонденсации.

Полимерные составляющие, используемые для создания композиций, должны иметь такой диапазон молекулярных масс, чтобы на подложке, из реакционного раствора, можно было сформировать адгезионно прочную пленку (с повышенной термостойкостью после термической обработки), которая бы обладала хорошей растворимостью в разбавленных щелочных растворах. Для этого необходимо наличие в полимере как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных фракций, что было

обеспечено использованием в реакции поликонденсации растворов ИФХ, а не твердой субстанции в отличие от [155].

Для связывания выделяющегося HCl, по аналогии с [97], использовали эпихлоргидрин, который добавляли по завершению реакции. В этих условиях удалось получить ПОА (I) с кинематической вязкостью (ν) реакционного раствора полимера 1800 мм²/с.

3.1.2.2. Синтез поли-(N-(5-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)-2-гидроксифенил)бензамида) – ПОА (II) и сополимерных поли(*o*-гидроксиамидов) – со-ПОА (III, IV)

В соответствии с поставленными при выполнении работы задачами, новые полимеры должны были обеспечить улучшенную адгезию покрытий к полупроводниковым субстратам, используемым для создания микросхем, и высокие диэлектрические характеристики с сохранением достигнутых ранее показателей для базового ПОА (I). Первоначально нами был осуществлен синтез известного гомополимера ПОА (II) (Рисунок 33) на основе диаминодигидроксипроизводного с мостиковым фрагментом $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, который, по данным работ [107, 147], широко используется за рубежом для создания пленкообразующих светочувствительных композиций.

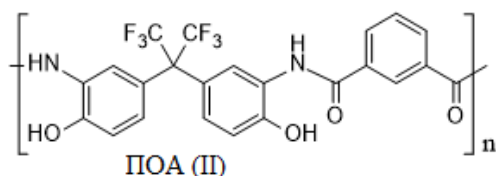


Рисунок 33 – Структура поли-(N-(5-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)-2-гидроксифенил)бензамида) – ПОА (II)

Из-за различия в реакционной способности аминогрупп в 5,5'-метиленис(2-аминофеноле) и 5,5'-(перфторпропан-2,2-диил)бис(2-аминофеноле) возникла необходимость частичного изменения условий

поликонденсации. Если при проведении реакции с 5,5'-метилденбис(2-аминофенолом) эпихлоргидрин добавляли после окончания прибавления ИФХ и выдержки при комнатной температуре для завершения реакции, то при использовании 5,5'-(перфторпропан-2,2-диил)бис(2-аминофенола) 30% ЭПХ добавляли одновременно с введением ИФХ, для связывания выделившегося HCl остальное количество – по окончании реакции. Такой порядок добавления эпихлоргидрина позволил получить полимер с большей молекулярной массой (значение кинематической вязкости реакционного раствора (ν) 930 мм²/с).

Чтобы оценить, как изменятся свойства базового полимера при введении в его структуру фрагментов, содержащих хорошо зарекомендовавшие себя группы $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{C}=\text{O}$, были получены сополимеры со-ПОА (III) и (IV) с использованием в качестве аминного мономера, наряду с 5,5'-метилденбис(2-аминофенолом), со-мономеры – 5,5'-(перфторпропан-2,2-диил)бис(2-аминофенол) и бис(3-амино-4-гидроксифенил)метанон при мольном соотношении базовый мономер : сомономер – 80 : 20 (Рисунок 34).

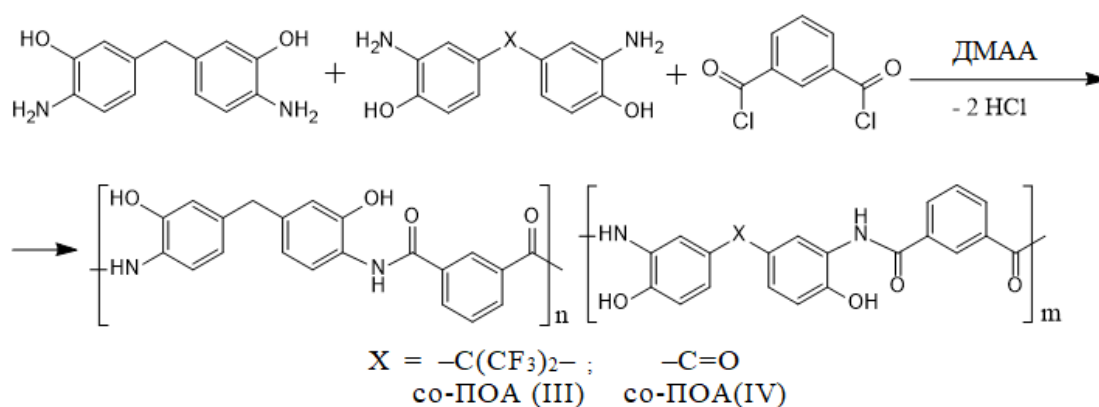


Рисунок 34 – Схема синтеза поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(5-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)-2-гидроксифенил)бензамида) – со-ПОА (III); поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(2-гидрокси-5-(4-гидроксибензоил)фенил)бензамида) – со-ПОА (IV)

3.1.3. Синтез сополимерных поли(амидо-*о*-гидроксиамидов) – ПАГА (V-VII)

Синтез диамино-дигидроксипроизводных ароматического ряда с различными мостиками (раздел 3.1.2.2) достаточно трудоемкий, поэтому с практической точки зрения представляло интерес получить сополимеры – поли(амидо-*о*-гидроксиамиды) ПАГА (V-VII), включающие базовый поли(*о*-гидроксиамидный) фрагмент и амидный фрагмент с использованием доступных ароматических диаминов с $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ и кислородсодержащими мостиками. Синтез ПАГА (V-VII) проводился в условиях реакции поликонденсации, аналогичных для синтеза ПОА (I). Температура реакционной смеси (не выше 40 °С) во всех случаях поддерживалась скоростью добавления раствора ИФХ.

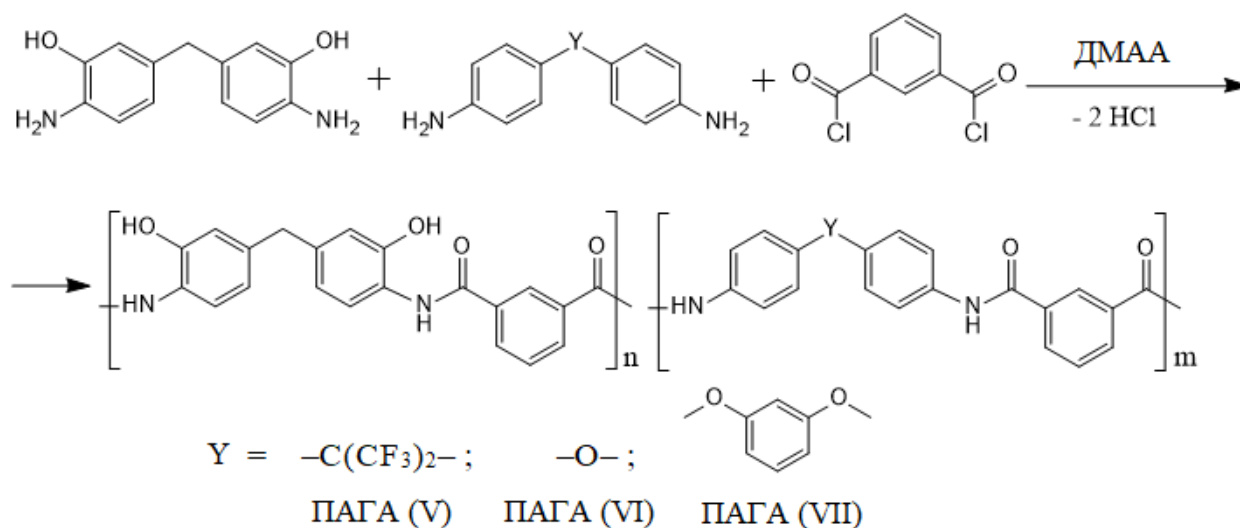


Рисунок 36 – Схема синтеза со-поли(амидо-*о*-гидроксиамидов):
 поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(4-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-фенилпропан-2-ил)фенил)бензамида) – ПАГА (V);
 поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(4-феноксифенил)бензамида) – ПАГА (VI);
 поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(4-(3-феноксифеноксифенил)бензамида) – ПАГА (VII)

3.1.4. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамид)-со(N-(3-(1,1,3,3-тетраметил-3-пропилдисилоксанил)пропил)бензамидов) – ПАГА (VIII-XII)

Как уже указывалось в литературном обзоре, одним из важнейших требований, предъявляемых к полимерной пленкообразующей композиции, является адгезия пленок к субстрату (подложке), на которой формируется микрофоторельеф. Как правило, при формировании микросхемы используют комбинированные субстраты различной химической природы: Al_2O_3 , поликор, сапфир, GaAs, Al/Si, Cr/Si, Au/Si, Ni/Si, Si, SiO_2 , кварц, стекло, ситалл. В работе [111] показано, что базовый поли(*o*-гидроксиамид) ПОА (I), к сожалению, обладает недостаточной адгезией к кремнийсодержащим участкам подложки, стеклу и кварцу, что являлось причиной частичного отслаивания пленок (особенно при термической обработке) и понижению выхода годных структур при создании микросхемы. Для улучшения адгезии пленок к таким субстратам предлагалось формировать на подложке слой оксида металла путем обработки подложки растворами хелатов металлов с органическими лигандами, в частности, раствором ацетилацетоната алюминия с последующим «отжигом» высушенной пленки при 350 °С. При такой температуре органическая часть слоя «выгорает», а на поверхности субстрата образуются «включения» оксида алюминия [157].

Поскольку использование адгезива значительно усложняет технологию формирования микросхемы, была проведена модификация базового полимера включением в его структуру кремнийсодержащих фрагментов.

Сополимерные поли(амидо-*o*-гидроксиамида) ПАГА (VIII-XII) (Рисунок 36) были получены поликонденсацией смеси диаминов: 5,5'-метиленбис(2-аминофенола) и 3,3'-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан-1,3-диил)бис(пропан-1-амин), мольное соотношение которых варьировалось от 0.9 : 0.1 до 0.3 : 0.7, с ИФХ в растворе ДМАА, содержащем не более 0,05 % влаги, с использованием эпихлоргидрина для связывания выделяющегося

HCl. Кинематическая вязкость полученных растворов полимеров представлена в Таблице 8.

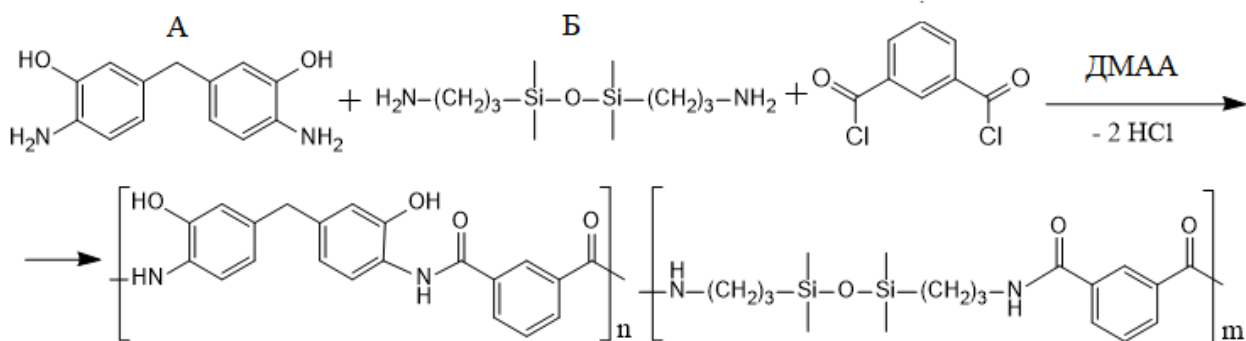


Рисунок 36 – Схема синтеза кремнийсодержащих поли(амидо-о-гидросиамидов) – ПАГА (VIII-XII)

Таблица 8 – Кинематическая вязкость реакционных растворов полимеров VIII – XII при варьируемом мольном соотношении диаминов А и Б

ПАГА	VIII		IX		X		XI		XII	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
Мольные доли вводимых в реакцию диаминов А : Б	0.9	0.1	0.8	0.2	0.6	0.4	0.5	0.5	0.3	0.7
Количество вводимых в реакцию диаминов, моль	0.18	0.02	0.16	0.04	0.12	0.08	0.1	0.1	0.06	0.14
Соотношение вводимых в реакцию диаминов, г	41.4	4.96	36.8	9.92	27.6	19.84	23	24.8	13.8	34.72
Кинематическая вязкость (v) реакционного раствора, мм ² /с	1000		720		385		200		105	

А – 5,5'-метиленбис(2-аминофенол)

Б – 3,3'-(1,1,3,3-тетраметилдисиоксан-1,3-диил)бис(пропан-1-амин)

Как видно, увеличение количества кремнийсодержащих фрагментов приводит к резкому уменьшению вязкости получаемых полимерных растворов.

3.2. Оценка пленкообразующих свойств и адгезии пленок ПОА (I, II) со-ПОА (III, IV) и ПАГА (V-XI) к подложкам

Термостойкость и электрофизические параметры пленок, полученных из реакционных растворов полимеров, а также их адгезия к подложкам, используемым в микроэлектронных производствах, оказывают решающее влияние на качество микрорельефа, сформированного из светочувствительных композиций на их основе. Пленки формировали на подложках Si, Si₃N₄, SiO₂/Si, Al/Si методом Spin coating из реакционных растворов с последующей сушкой на горячей плите «hot plate» при 105 °C в течении 20 мин.

Адгезия сформированных пленок к подложкам оценивалась по отслаиванию квадратов пленок на липкую ленту марки SP3007 методом решетчатого надреза, данные представлены в разделе 2.4, Таблица 2.

Пленки, полученные из реакционных растворов полимеров ПОА (I, II) со-ПОА (III, IV) и ПАГА (V-VII), не содержащих кремниевого фрагмента, имели низкую адгезию к неметаллизированным подложкам. При введении 10 и 20 % (мол.) Si-фрагментов ПАГА (VIII, IX) адгезия пленок к этим субстратам практически не повышается. Из полимера ПАГА (XII), имеющего в составе 70 % (мол.) Si-содержащих звеньев (v 105 мм²/с), не удалось сформировать пленку и оценить адгезию. Хороший результат по повышению адгезии пленок к Si-содержащим субстратам был получен только при введении 40 и 50 % (мол.) кремнийсодержащих звеньев в макромолекулу ПАГА (X, XI). Адгезия их пленок как к SiO₂/Si, так и металлизированным участкам субстрата достаточно высока, что очень важно для формирования пленок на рабочих подложках SiO₂/Si с металлической разводкой.

3.3. Светочувствительные композиции на основе полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X, XI) и светочувствительного компонента Posylux 2402

Наличие в макромолекулах синтезированных полимеров гидроксигрупп позволило использовать их в качестве полимерного составляющего светочувствительных композиций с диазонафталинонами, в которых для формирования микрофоторельефа требуется дифференциация в растворимости экспонированных и неэкспонированных участков пленки в разбавленных растворах щелочей. Поэтому для всех синтезированных полимеров и сополимеров оценивалась растворимость их пленок в 0.3÷0.6 %-ных водных растворах КОН. Растворимость пленок базового полимера ПОА (I) оказалась значительно выше остальных. Они растворялись в 0.3 %-ном растворе КОН за 10 мин. Пленки ПОА (II) удалось растворить в 0.4 %-ном растворе КОН, а пленки со-ПОА (X, XI) только в 0.6 и 0.8 %-ных растворах КОН.

Из реакционных растворов синтезированных полимеров и сополимеров и светочувствительного компонента – продукта взаимодействия 2-диазо-1-нафтол-4-сульфонилхлорида с фенолформальдегидной смолой (Рисунок 37) – были получены светочувствительные композиции позитивного типа с массовым соотношением компонентов полимер (сополимер) – светочувствительный компонент 5 : 1 (по сухому остатку полимера). Была исследована возможность получения микрофоторельефа в сформированных из этих композиций пленках на полупроводниковых подложках SiO₂/Si, Al/SiO₂/Si.

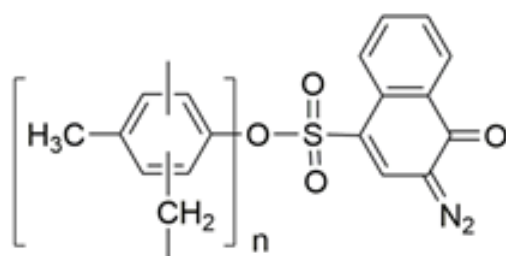


Рисунок 37 – Химическая структура светочувствительного компонента
Posylux 2402

Следует отметить, что все исследуемые полимеры хорошо совмещались в растворах со светочувствительным компонентом. Пленки композиций на подложках из монокристаллического кремния с напыленным слоем алюминия (Al/SiO₂/Si) были сформированы методом Spin coating. После нанесения на подложку пленки сушили на термоплите при 110 °С 20 мин, экспонировали через маску (источник экспонирования – ртутная лампа ДРШ-250). Для проявления скрытого изображения использовали водные растворы КОН (Таблица 9).

Posylux 2402, являясь высокогидрофобным соединением, блокирует часть гидроксильных групп полимерной составляющей композиции и препятствует растворению сформированных из нее пленок в щелочных растворах. После прохождения в результате экспонирования фотохимической реакции диспропорционирования с образованием арилсульфоновой кислоты блокировка гидроксигрупп снимается и наблюдается дифференциация в скорости растворения в щелочных растворах экспонированных и неэкспонированных участков пленки с образованием микрофоторельефа.

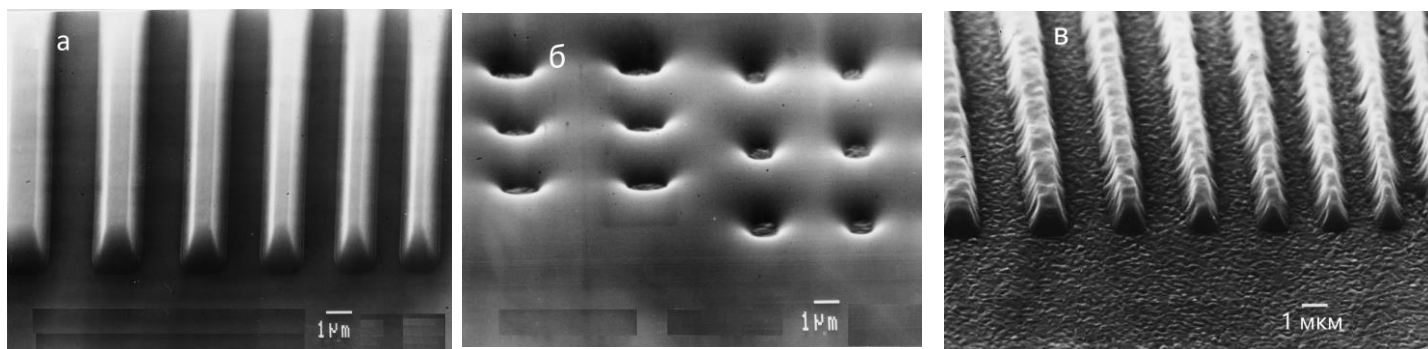
Таблица 9 – Состав проявителя для формирования микрофоторельефа в пленках светочувствительных композиций ПОА, со-ПОА, ПАГА – Posylux 2402

№п/п	Композиция	Проявитель для формирования фоторельефа
1	ПОА (I) : Posylux 2402	0.3 %- ный водный раствор КОН
2	ПОА (II) : Posylux 2402	0.4 %-ный раствор КОН + ПАВ ⁽¹⁾ 400 : 1 (по объему)
3	со-ПОА (III) : Posylux 2402	0.4 %-ный водный раствор КОН + ПАВ ⁽¹⁾ 100 : 1 (по объему
4	со-ПОА (IV) : Posylux 2402	0.4 %-ный водный раствор КОН + ПАВ ⁽¹⁾ 100 : 1 (по объему
5	ПАГА (V) : Posylux 2402	0.3 %-ный водный раствор КОН + ПАВ ⁽¹⁾ 400 : 1 (по объему)
6	ПАГА (VI) : Posylux 2402	0.4 %-ный водный раствор КОН + ИПС 20 : 1 (по объему)
7	ПАГА (VII) : Posylux 2402	0.3 %-ный водный раствор КОН + ДМАА 50 : 1 (по объему)
8	ПАГА (X) : Posylux 2402	0.6 %-ный водный раствор КОН
9	ПАГА (XI) : Posylux 2402	0.8 %-ный водный раствор КОН + Буфер ⁽²⁾ 50 : 1 (по объему)

Примечание:

- 1) ПАВ – 0.5 % водный раствор тетрабутиламмония бромистого
- 2) «Буфер» – 2 мл 48 %-ного раствора КОН + 25 мл 25 % раствора KCl, смесь разбавляется деионизованной водой до 500 мл (буферную емкость раствора создает добавление KCl).

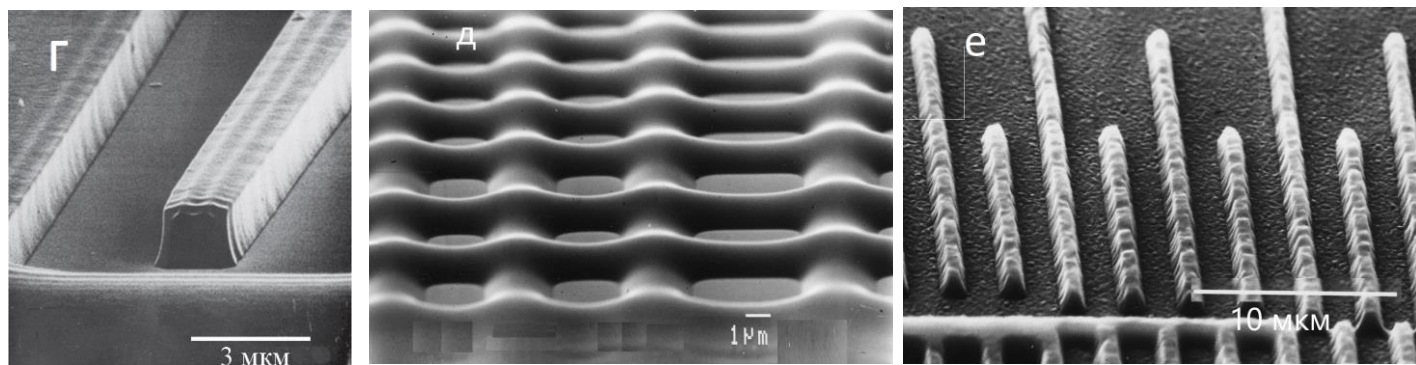
На Рисунке 38 приведены сканирующие электронные микрофотографии фоторельефа позитивного типа, сформированного из светочувствительных композиций на основе ПОА (I) и ПАГА (V, X) после проявления.



Рисунке 38 – Сканирующие электронные микрофотографии (SEM) позитивного микрофоторельефа, сформированного из светочувствительных композиций ПОА (I) и ПАГА (V, X):

- а) ПОА (I) : Posylux 2402 на Al/SiO₂/Si подложке;
- б) ПАГА (V) : Posylux 2402 на Al/SiO₂/Si подложке;
- в) ПАГА (X) : Posylux 2402 на Al/SiO₂/Si подложке

После проявления пластины со сформированным в пленках микрофоторельефом подвергали ступенчатой термообработке: 150 °С (15–30 мин), 250 °С - 15 мин, 300 °С - 15 мин, 350 °С - 30 мин. Термообработка пленок ПОА и ПАГА, в ходе которой происходит удаление остаточного растворителя и воды, улучшала качество сформированного микрофоторельефа и приводила к уменьшению толщины пленок (Рисунок 39).



Рисунке 39 – Сканирующие электронные микрофотографии (SEM) позитивного микрофоторельефа, сформированного из светочувствительных композиций на основе ПОА (I), ПАГА (V) и ПАГА (X) после ступенчатой термообработки пленки:

- а) ПОА (I) на SiO_2/Si подложке;
- б) ПАГА (V) на $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ подложке;
- в) ПАГА (X) на $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ подложке

3.4 Термостойкость полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X) в порошках, пленках и пленках фоторезистов на подложке

Термостойкость порошков полученных полимеров и сополимеров была изучена методом ТГА при нагревании образца до 510 °С. Оценивались индексы термостойкости τ_5 и τ_{10} – температура, при которой происходит 5- и 10-процентная потеря массы образца.

Термостойкость пленок полимеров и пленок светочувствительных композиций на их основе (фоторезистов), нанесенных на кремниевый субстрат, оценивалась с помощью последовательной фиксации потери массы в процессе их ступенчатой термообработки в температурном интервале 20 °С – 550 °С с шагом 50 °С.

Индексы термостойкости τ_5 и τ_{10} для исследуемых образцов в порошках, пленках и пленках фоторезистов оценивались в интервале температур 350 °С – 550 °С (Таблица 10).

Таблица 10 – Индексы термостойкости ПОА (I, II), со-ПОА (III, IV) и ПАГА (V, VII, X)

№п/п	Полимер	Порошки		Пленки полимеров		Пленки фоторезистов	
		τ_5	τ_{10}	τ_5	τ_{10}	τ_5	τ_{10}
1	ПОА (I)	366	385	400	450	400	450
2	ПОА (II)	448	485	450	500	400	450
3	со-ПОА (III)	390	448	400	450	400	450
4	со-ПОА (IV)	398	418	400	450	400	450
5	ПАГА (V)	416	470	400	450	400	450
6	ПАГА (VI)	393	438	400	450	400	450
7	ПАГА (VII)	403	441	400	450	400	450
8	ПАГА (X)	327	360	350	400	350	400

При сравнении данных по термостойкости порошкообразных образцов ПОА (I, II), со-ПОА (III, IV) и ПАГА (V-VII, X) следует отметить, что замена CH_2 -группы на группы $>\text{C}=\text{O}$ или $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ приводит к значительному повышению термостойкости как в гомополимерах, так и в сополимерах. Наибольшей термостойкостью обладает ПОА (II), содержащий гексафторизопропилиденовый мостиковый фрагмент (потеря 5 % массы при 448 °С, 10 % массы при 485 °С). Термостойкость сополимеров III-VII ниже, чем для гомополимера ПОА (II), но выше, чем для базового ПОА (I).

Введение силоксанового фрагмента в структуру базового полимера приводит к снижению термостойкости для ПАГА (X), вероятно, за счет появления алифатических мостиков и термической нестойкости связи Si–C, но это снижение не превышает 50 °С, что позволяет использовать ПАГА (X) в качестве высокотемпературного полимерного составляющего при создании на его основе светочувствительной композиции.

Как видно из графиков, приведенных на Рисунках 40 и 41, до 250 °С, потери массы пленок при ступенчатой термообработке выше, чем для порошков. Это связано с тем, что в пленках, сформированных из реакционных растворов полимеров, в отличие от порошков, остаются низкомолекулярные фракции, разрушающиеся при более низких температурах. После достижения 300 °С – 350 °С при дальнейшем повышении температуры потери массы пленок оказались меньше, чем для порошков. Взаимное положение кривых на графике сохраняется таким же, как и для порошков.

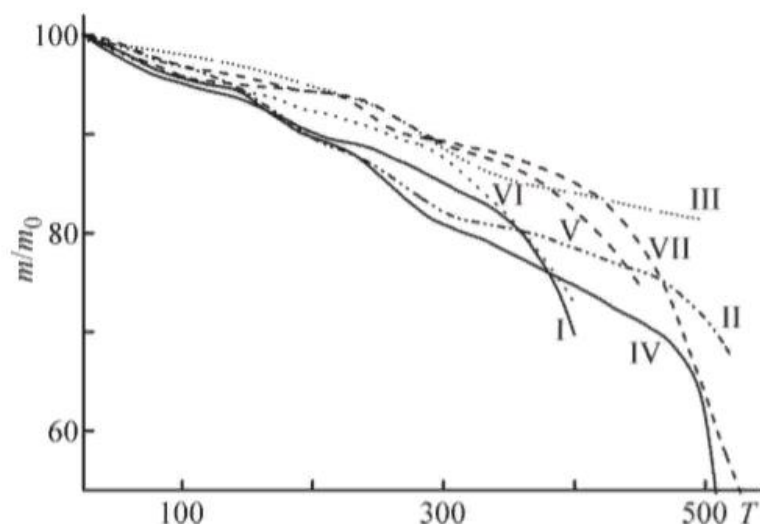


Рисунок 40 – Кривые ТГА порошкообразных образцов полимеров и сополимеров m/m_0 – относительная масса (%), T – температура (°С)

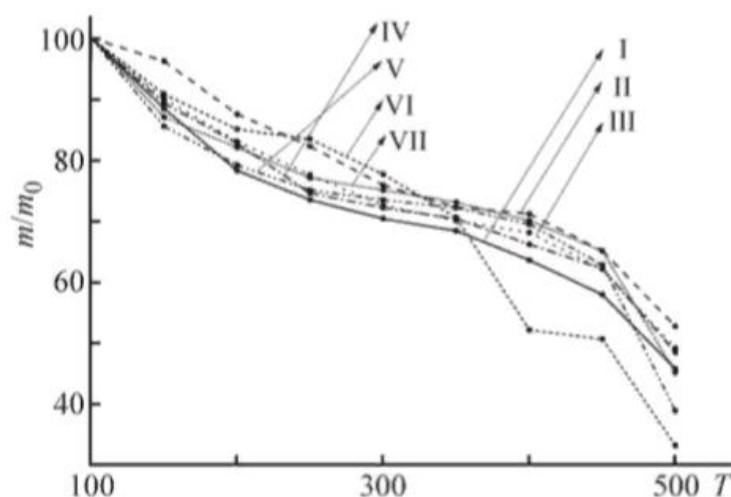


Рисунок 41 – Потеря массы пленок, сформированных из реакционных растворов полимеров и сополимеров на субстрате.

m/m_0 – относительная масса (%), T – температура (°C)

Пленки фоторезистов с использованием ПОА (I, II), со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X) и светочувствительного компонента Posylux 2402 наносили на субстрат центрифугированием. Толщина пленок после сушки при 95 ± 5 °C в течение 30 мин составляла ~ 2 мкм. Пленку выдерживали без экспонирования в соответствующем проявителе в течение времени, необходимом для создания микрофоторельефа, и затем подвергали ступенчатой термообработке до 550 °C, фиксируя потери массы пленки с шагом 50 °C и 30-минутной выдержкой при каждой температуре аналогично пленкам полимеров.

Для пленок фоторезистов в интервале 90 °C – 200 °C наблюдалась несколько большая потеря массы по сравнению с пленками полимеров. Это обусловлено тем, что уменьшение массы пленки фоторезиста происходит не только из-за удаления растворителя, но и из-за разложения и удаления из слоя светочувствительного компонента. После 200 °C потери массы пленок полимеров и фоторезистов оказались сопоставимыми, что косвенно подтверждает отсутствие в пленках после достижения 200 °C

светочувствительного компонента, присутствие которого могло бы ухудшить эксплуатационные свойства покрытия.

3.5. Исследование электрофизических параметров пленок полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X) на подложке

Электрофизические параметры пленок ПОА, со-ПОА и ПАГА сформированные на пластинах монокристаллического кремния, термически обработанные до 350 °С, с использованием Pt в качестве электродов, приведены в Таблице 11.

Таблица 11 – Диэлектрические параметры пленок ПОА (I, II), со-ПОА (III, IV) и ПАГА (V-VII, X)

№п/п	Полимер/ сополимеров	Толщина пленки d , мкм, после термообработки	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Тангенс угла диэлектрических потерь, $\operatorname{tg}\delta$
1	ПОА (I)	2.50	3.40	0.025
2	ПОА (II)	1.39	2.34	0.015
3	со-ПОА (III)	1.85	3.24	0.017
4	со-ПОА (IV)	3.00	4.31	0.027
5	ПАГА (V)	2.3	3.2	0.019
6	ПАГА (VI)	3.2	4.17	0.014
7	ПАГА (VII)	2.5	4.0	0.008
8	ПАГА (X)	2.50	3.5	0.002

Все исследованные пленки полимеров и сополимеров имеют низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 2.3 \div 4.3$). ПОА (II) с

гексафторизопропилиденовым фрагментом имеет пониженное, по сравнению с базовым ПОА (I), значение ε (2.34). Следует отметить, что введение даже 20 мол.% фторсодержащего фрагмента в базовый полимер ПОА (I) позволило улучшить этот параметр для со-ПОА (III) и ПАГА (V). При введении в макромолекулу кислородсодержащих групп, ПАГА (VI, VII), значение диэлектрической постоянной возрастает, что свидетельствует о повышении полярности полимерной системы. Стабильно низкие значения электрических потерь позволяют рассматривать все изученные соединения как перспективные полимерные составляющие диэлектрических материалов для микроэлектроники.

3.6. Исследование электрофизических параметров пленок композитов сегнетоэлектрик/полимер по основе ПОА (I), ПАГА (V) и ПАГА (X)

Исследуемые сегнетоэлектрические композиты представляют собой матричные смеси, где полимер образует непрерывную среду (матрицу), в которой дискретно распределены не контактирующие между собой сегнетоэлектрические включения, причем две фазы в смеси не равноправны (имеют сильно различающиеся значения ε'). Свойства композитов во многом определяются как характером распределения наполнителя в полимерной матрице и степенью дисперсности наполнителя, так и взаимодействием на поверхности их раздела. Чем выше степень дисперсности и сильнее межмолекулярное взаимодействие на поверхности раздела, тем больше влияние наполнителя на свойства полимерного композита. С другой стороны, с изменением степени дисперсности сегнетоэлектрических наполнителей отмечается некоторое изменение их собственных диэлектрических свойств.

Высокая степень наполнения ПОА и ПАГА сегнетоэлектрическим наполнителем, размер зерен агрегатов которого составлял 200-300 нм с достаточно однородным распределением его в объеме композита,

подтверждают РЭМ-изображения структуры композитной пленки на субстрате полученной на основе полимера ПОА (I) (Рисунок 42).

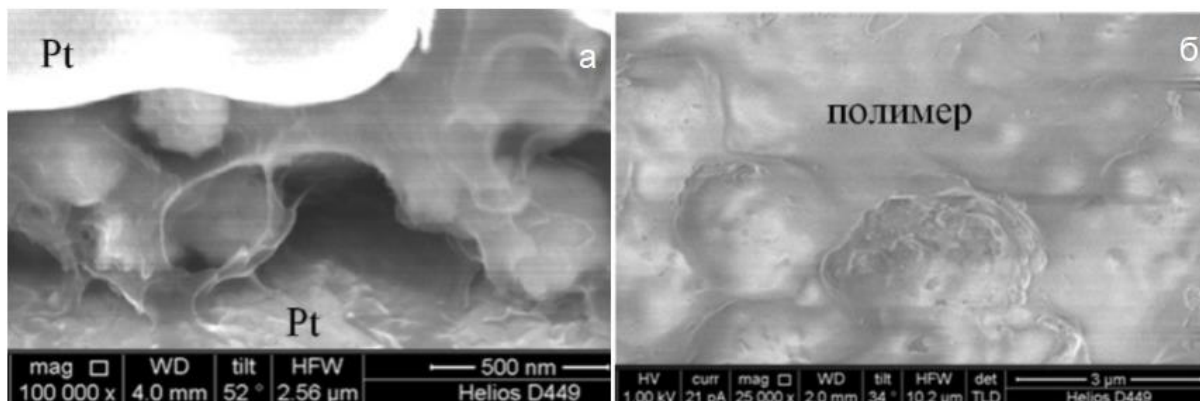


Рисунок 42 – РЭМ-изображение (а) – сечения и (б) – поверхности пленки композита на основе ПОА (I)

Полимер обволакивает зерна наполнителя и формирует сплошной поверхностный слой. Данное агрегатное состояние удалось получить ультразвуковым диспергированием наполнителя в полимерном растворе, которое не приводило к деструкции полимера (Рисунок 43). Это было подтверждено идентичностью ИК-спектров пленок полимера, сформированных из раствора до и после ультразвуковой обработки.

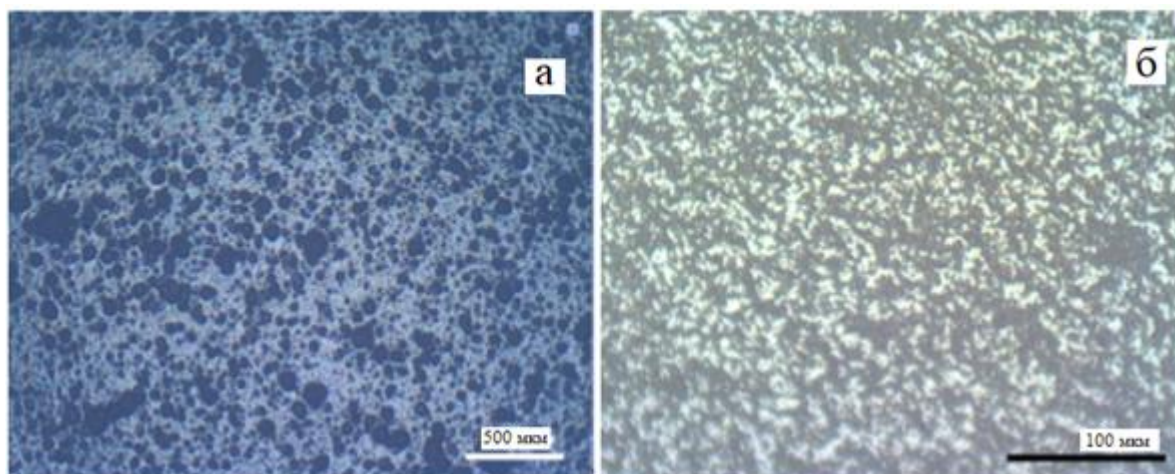


Рисунок 43 – Сопоставление оптических изображений поверхности пленки композита на основе ПОА (I): (а) – не подвергавшейся УЗ-обработки; (б) – образец после УЗ-обработки

Особенностью способа получения композитных покрытий сегнетоэлектрик (ЦТСНВ-1)/полимер являлось также то, что для получения высокой степени загрузки композита было необходимо после извлечения подложек из суспензии проводить дополнительную процедуру удаления излишков полимера, который выступал над поверхностью слоя наполнителя, формируя своеобразную слоистую структуру. Причина этого явления – в большом поверхностном натяжении полимера. Формирование слоистой структуры полимер – композит на данном этапе работы нежелательно, так как в этом случае вклад сегнетоэлектрической составляющей в электрофизические характеристики, в частности в диэлектрическую проницаемость, существенно снижается. Удаление излишков полимера с поверхности композита проводили либо в ручном режиме с использованием пористого материала, либо с использованием центрифугирования на малых скоростях вращения центрифуги.

Толщины пленок композитов существенно зависят от времени осаждения из суспензии сегнетоэлектрического наполнителя в растворе полимера и способа удаления поверхностного слоя полимера.

Следует также отметить, что использование метода центрифугирования для удаления полимера с поверхности слоя композита позволяет получать более тонкие пленки композита, чем при ручном методе, при сохранении других технологических параметров. В статье [158] приведена зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' композитной пленки от ее толщины.

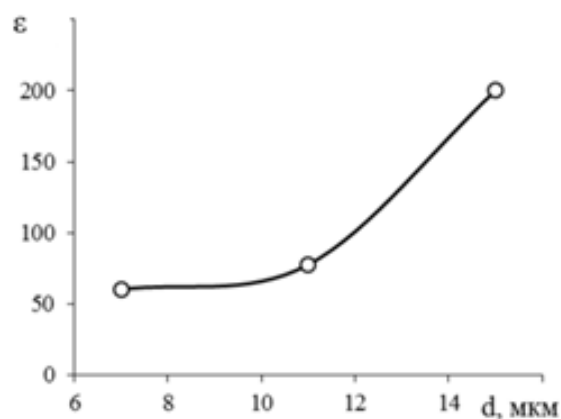


Рисунок 44 – Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' композитной пленки сегнетоэлектрик (ЦТСНВ1)/ПОА (I) от толщины. Покрытия толщиной 7 мкм, 11, мкм и 15 мкм получены из суспензии при времени осаждения 10, 30 и 60 минут

Рост величины ϵ пленочных образцов композитных покрытий при увеличении толщины пленки обусловлен двумя факторами: в силу особенностей разработанной технологии с ростом толщины пленки растет степень загрузки композита наполнителем, а также с ростом толщины уменьшается относительный вклад в значение ϵ диэлектрических параметров слоя полимера, расположенного на поверхности композитного покрытия. (Таблица 12). Достигнутые значения ϵ' в зависимости от степени загрузки сегнетоэлектрическим наполнителем находятся в пределах 7–185, а максимальные значения $\text{tg}\delta$ не превышают 0.08.

Максимальное значение ϵ' (185) наблюдается в экспериментальных образцах композитных покрытий толщиной 15 мкм с наибольшей степенью загрузки сегнетоэлектрическим наполнителем (не менее 35 об.%), которое достигается после 60 мин выдержки.

Таблица 12 – Диэлектрические параметры пленок сегнетоэлектрик/полимер по основе ПОА (I), ПАГА (V), ПАГА (X)

№ образца	Полимерная основа композита	Метод удаления избыточного полимера	Время осаждения, мин	Толщина пленки композита, мкм	Диэлектрическая проницаемость, ϵ'	Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta$
1	ПОА (I)	Ручной	10	7	49	0.04
2	ПОА (I)	Ручной	30	11	122	0.08
3	ПОА (I)	Ручной	60	15	185	0.05
4	ПОА (I)	Центрифугирование	10	1.8	10	0.04
5	ПОА (I)	Центрифугирование	30	3	23	0.08
6	ПОА (I)	Центрифугирование	60	3.9	36	0.05
7	ПАГА (V)	Центрифугирование	10	1.8	9	0.04
8	ПАГА (V)	Центрифугирование	30	2.9	12	0.04
9	ПАГА(V)	Центрифугирование	60	3.8	21	0.05
10	ПАГА (X)	Центрифугирование	10	1.6	7	0.05
11	ПАГА (X)	Центрифугирование	30	2.8	10	0.04
12	ПАГА (X)	Центрифугирование	60	3.7	14	0.06

3.7. Исследование молекулярно-массовых и конформационных характеристик поли(*o*-гидроксиамида) ПОА (I), поли(амидо-*o*-гидроксиамида) ПАГА (V) и кремнийсодержащего поли(амидо-*o*-гидроксиамида) ПАГА (X)

Знание молекулярно-массовых и конформационных характеристик важно для контроля и оптимизации условий синтеза полимерных составляющих с заданными свойствами при создании светочувствительных композиций, используемых в микроэлектронике для формирования диэлектрических высокотермостойких микрорельефных слоев на

полупроводниковых субстратах. Для исследования указанных характеристик были выбраны наиболее оптимальные по свойствам (адгезия к подложке, термостойкость, электрофизические характеристики, хемостойкость) сополимеры – ПАГА (V) и ПАГА (X) в сравнении с базовым полимером ПОА (I).

Молекулярные массы фракций исследованных полимеров были определены по результатам измерений характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициентов поступательной диффузии D_o (раздел 2.10.2.1, Таблицы 4-6) с использованием соотношения:

$$M_{D[\eta]} = (A_o / \eta_o D_o)^3 \cdot (T / [\eta]) \quad (3)$$

при значении гидродинамического инварианта $A_o = 3.2 \cdot 10^{-10}$ эрг/К [162].

Детальный конформационный анализ структуры ПОА (I), ПАГА (V) и ПАГА (X) [159-161] с использованием правила аддитивности жесткостей [164] показал, что исследованные полимеры относятся к классу гибкоцепных: длина статистического сегмента Куна для них составляет ≈ 20 Å. Учитывая это, для расчетов $M_{D[\eta]}$ по формуле (3) за величину гидродинамического инварианта было взято значение $A_o = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/К.

На Рисунке 45 в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ и диффузии D от молекулярного веса $M_{D[\eta]}$ для фракций исследованных полимеров (раздел 2.10.2.1, Таблицы 4-6). Полученным зависимостям соответствуют уравнения Марка–Куна–Хаувинка [162], приведенные в Таблице 13.

Таблица 13 – Уравнения Марка–Куна–Хаувинка для характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициента поступательной диффузии для исследованных образцов ПОА (I), ПАГА (V) и ПАГА (X) в ДМАА

Полимер	Уравнения М-К-Х для $[\eta]$	Уравнения М-К-Х для D
ПОА (I)	$[\eta] = 0.121 \times M^{0.53}, \text{ см}^3/\text{г}$ (4)	$D = 1.05 \times 10^{-4} M^{-0.51}, \text{ см}^2/\text{с}$ (7)
ПАГА (V)	$[\eta] = 0.13 \times M^{0.55}, \text{ см}^3/\text{г}$ (5)	$D = 0.88 \times 10^{-4} \times M^{-0.52} \text{ см}^2/\text{с}$ (8)
ПАГА (X)	$[\eta] = 0.013 \times M^{0.92}, \text{ см}^3/\text{г}$ (6)	$D = 1.9 \cdot 10^{-4} \times M^{-0.64}, \text{ см}^2/\text{с}$ (9)

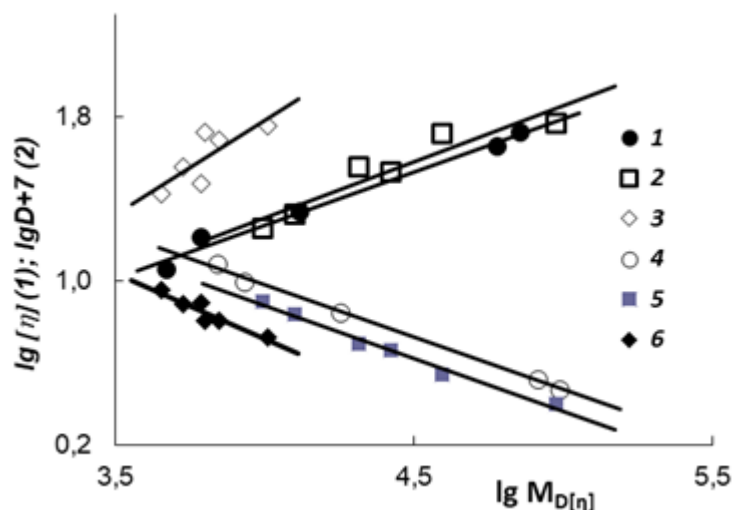


Рисунок 45 – Зависимости $\lg[\eta]$ (1,2,3) и $\lg D$ (4,5,6) от $\lg M_{D[\eta]}$ для образцов ПОА (I) (1, 4), ПАГА (V) (2, 5) и ПАГА (X) (3, 6) в ДМАА

Значения показателей степени в полученных уравнениях Марка–Куна–Хаувинка для ПОА (I) и для ПАГА (V) практически совпадают и близки к 0.5, что соответствует θ -условиям. Это указывает на то, что макромолекулы данных полимеров в ДМАА имеют конформации гауссова клубка, когда пространственные эффекты малы [163]. Значения показателя степени в уравнении Марка–Куна–Хаувинка для ПАГА (X) свидетельствует о хорошем термодинамическом качестве растворителя ДМАА для этого полимера, что связано с наличием гибких силоксановых фрагментов в его структуре. Относительно высокое значение показателя степени в этом случае может быть связано с небольшими молекулярными массами ПАГА (X) (Таблица 14), при которых форма цепи отличается от сферической.

Уравнения (4–6) могут быть использованы для оценки молекулярных масс фракций для полимеров и сополимеров по значениям характеристической вязкости $[\eta]$, а уравнения (7–9) – для оценки молекулярных масс по коэффициентам поступательной диффузии D_0 (раздел 2.10.2.1 Таблицы 4–6), измеренным в ДМАА методами поступательной диффузии или динамического светорассеяния (раздел 2.10.2.2).

На основе данных по фракционированию и оценочных значений молекулярных масс (раздел 2.10.2.1, Таблицы 4–6) для исследуемых образцов

были определены диапазоны молекулярных масс и рассчитано молекулярно-массовое распределение (Таблица 14).

Таблица 14 – Молекулярно-массовые характеристики исследованных образцов ПОА (I), ПАГА (V) и ПАГА (X)

	Диапазоны молекулярных масс	M_w	M_n	$\bar{D}$
ПОА (I)	$7000 < MM < 100\ 000$	70 100	28 300	2.48
ПАГА (V)	$4500 < MM < 100\ 000$	24 750	11 200	2.21
ПАГА (X)	$4500 < MM < 10\ 000$	6 900	6 500	1.06

Для образцов ПОА (I) и ПАГА (V) коэффициенты полидисперсности близки к 2, что характерно для реакций поликонденсации. Для базового полимера ПОА (I) данные расчеты были подтверждены методом эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии $\bar{D} = 2.58$ (Раздел 2.10.3 Таблица 7). Тогда как для сополимера ПАГА (X) основную долю составляют низкомолекулярные фракции с молекулярными массами $< 10\ 000$ с более узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{D} = 1.06$).

3.8. Свойства пленочного микрофоторельефа, сформированного на подложке из композиций на основе поли(*o*-гидроксиамидов) и поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) после термической обработки

Оценка технических характеристик так называемого «термозадубленного» (термическая обработка до $350\ ^\circ\text{C}$) пленочного микрофоторельефа, полученного из композиций ПОА (I) : Posylux 2402, проводилась в рамках выполнения Федеральной целевой программы «Создание гибридных наноматериалов для микроэлектроники, нанофотоники и медицины», шифр 2014-14-576-0056-042. Результаты представлены в Таблице 15.

Таблица 15 – Результаты испытаний термозадубливаемого пленочного микрофоторельефа, сформированного из светочувствительной композиции ПОА (I) : Posylux 2402 в качестве материала для межслойной изоляции

Наименование Параметра	Ед. изм.	Требования к параметру	Измеренные значения		
		Номинальное Значение	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Линия ртутного спектра	нм	254, 365, 405	254, 365, 405	254, 365, 405	254, 365, 405
Толщина пленки d	мкм	1-5	3.1	3.6	2.1
Электрофизические параметры					
Диэлектрическая проницаемость, ε		3.5-4.5	3.7	3.9	3.9
Тангенс угла диэлектрических потерь, tgδ		0.02 - 0.002	0.015	0.019	0.003
Пробивное напряжение E _{проб.ср.} не менее	V/ мкм	400	390	400	400
Удельное объемное сопротивление, не менее	Ом· см	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵
Светочувствительность	мДж/с м ²	75	75	77	78
Размер элемента (разрешение)	мкм	1 – 2	1.5	1.8	1.5
Термостойкость, 400°C воздух 450°C инертная атмосфера	мкм	0.9-4.5	2,8	3.2	1.9
Оценка стойкости полученного фоторельефа к действию растворов кислот, щелочей, органических растворителей					
Стойкость термозадубливаемого фоторельефа при воздействии H ₂ SO ₄ 96 %	мкм	отсутствие отслоения пленки от подложки	отсутствие отслоения пленки от подложки	отсутствие отслоения пленки от подложки	отсутствие отслоения пленки от подложки
Стойкость термозадубливаемого фоторельефа при воздействии KOH 40%	мкм	отсутствие отслоения пленки от подложки	отсутствие отслоения пленки от подложки	отсутствие отслоения пленки от подложки	отсутствие отслоения пленки от подложки
Стойкость термозадубливаемого фоторельефа при воздействии: спирт этиловый, спирт изопропиловый	мкм	отсутствие отслоения пленки от подложки	отсутствие отслоения пленки от подложки	отсутствие отслоения пленки от подложки	отсутствие отслоения пленки от подложки
Стойкость термозадубливаемого фоторельефа при воздействии ДМФА	мкм	отсутствие отслоения пленки от подложки	отсутствие отслоения пленки от подложки	отсутствие отслоения пленки от подложки	отсутствие отслоения пленки от подложки

Как видно из данных испытаний, пленочный микрофоторельеф, сформированный при проведении литографического процесса из композиции ПОА (I) : Posylux 2402 после термической обработки при 350 °С обладает высокой термостойкостью и высокими электрофизическими параметрами – низкой диэлектрической проницаемостью и низкими электрическими потерями. Он обладает стойкостью к органическим растворителям и агрессивным кислотным и щелочным растворам, применяемым при травлении полупроводниковых подложек, что позволяет рекомендовать его в качестве межслойного диэлектрика для многослойных микроструктур.

Аналогичными параметрами обладают фотолаки ПАГА (V) : Posylux 2402 и ПАГА (X) : Posylux 2402, что подтверждается письмами предприятий, на которых уже используются эти композиции (Приложения 1–3).

Выводы

1. Низкотемпературной поликонденсацией изофталойлхлорида со смесью диаминов – 5,5'-метилден-бис(2-аминофенола) и ряда диамино-дигидрокси- и диаминопроизводных с различными мостиковыми фрагментами – осуществлен синтез новых пленкообразующих сополимерных поли(*o*-гидроксиамидов) со-ПОА (III, IV) и поли(амидо-*o*-гидроксиамидов) ПАГА (V-VII, X), термообработанные пленки которых обладают термостойкостью до 400 °С – 450 °С и высокими электрофизическими параметрами.

2. Показано, что для создания адгезионно прочных пленок на SiO₂/Si субстратах, при сохранении адгезии к участкам с напыленным металлом, в структуре полимера должно быть не менее 40 % (мол.) кремнийсодержащих фрагментов.

3. Введение в сополимерные поли(*o*-гидроксиамиды) со-ПОА (III) и ПАГА (V) до 20 % (мол.) звеньев с гексафторизопропилиденовым фрагментом повышает термостойкость на 50 °С – 70 °С и понижает значение диэлектрической проницаемости пленки с сохранением низких электрических потерь по сравнению с базовым поли(*o*-гидроксиамидом) ПОА (I).

4. На основе синтезированных сополимеров и светочувствительного компонента хинондиазидного типа Posylux 2402 разработаны новые высокотермостойкие светочувствительные композиции, позволяющие сформировать термо-, влаго- и хемостойкий диэлектрический микрофоторельеф, который может использоваться в многослойной микросхеме как межслойный органический диэлектрик.

5. Разработан способ получения термостойких пленочных сегнетоэлектрических композитов нанодисперсного порошка твердого раствора сегнетоэлектрика ЦТСНВ-1/поли(*o*-гидроксиамид) ПОА (I), поли(амидо-*o*-гидроксиамиды) ПАГА (V, X) с высоким уровнем наполнения сегнетоэлектриком. Показано, что полученные композитные пленки после

термической обработки имеют достаточно высокие значения диэлектрической проницаемости (ϵ') в сочетании с низкими электрическими потерями, что позволяет рекомендовать их для создания встроенных пленочных конденсаторов в микросхемы.

Список литературы

1. Моро, У. Микролитография / У. Моро // пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 596 с.
2. Беднарж, Б. Светочувствительные полимерные материалы / Б. Беднарж, А.В. Ельцов, Я. Заховал, Я. Краличек, Т.А. Юрре. // Химия. – 1985. – 296 с.
3. Черняев, В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров / В.Н. Черняев // М. Радио и связь. – 2007. – 464 с.
4. Битнер, Л.Р. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов и структур / Л.Р. Битнер, Е.В. Анищенко // Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – 2010. – 60 с.
5. Lin, J. The GaNMn₃ -Epoxy composites with tunable coefficient of thermal expansion and good dielectric performance / J. Lin, P. Tong, K. Zhang, X. Ma, H. Tong, X. Guo, C. Yang, Y. Wu, M. Wang, S. Lin, et al. // Compos. Sci. Technol. – 2017, – V. 146. – P. 177–182.
6. Moharana, S. Silver (Ag)-Graphene oxide (GO)—Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) nanostructured composites with high dielectric constant and low dielectric loss / S. Moharana, R.N. Mahaling // Chem. Phys. Lett. – 2017. – V. 680. – P. 31–36.
7. Fang, M. Fabrication and dielectric properties of Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃/poly(vinylidene fluoride) composites / M. Fang, Z. Wang, H. Li, Y. Wen // Ceram. Int. – 2015. – V. 41. – P. 387–392.
8. Goyal, R.K. Dielectric, mechanical and thermal properties of polymer/BaTiO₃ composites for embedded capacitor. / R.K. Goyal, S.S. Katkade, D.M. Mule // Compos. Part B Eng. – 2013. – V. 44. – P. 128–132.
9. Shafee, E. E. Preparation, characterization and properties of novel 0–3 ferroelectric composites of Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.8}Zr_{0.2}O₃ – poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) / E.E. Shafee, S.M. Behery // Mater. Chem. Phys. – 2012. – V. 132. – N. 2–3. – P. 740–746.

10. Seol, J.-H. Piezoelectric and dielectric properties of $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ -PVDF composites / J.-H. Seol, J. S. Lee, H.-N. Ji, Y.-P. Ok, G.P. Kong, K.-S. Kim, Ch.Y. Kim, W.P. Tai // *Ceram. Int.* – 2012. – V. 38. – N. 1. – P. 263–266.
11. Kim, J. Y. A chlorinated barium titanate-filled polymer composite with a high dielectric constant and its application to electroluminescent devices/ J.Y. Kim, H. Kim, T. Kim, S. Yu, J.W. Suk, T. Jeong, S. Song, M.J. Bae, I. Han, D. Jungb, S.H. Park // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – V. 1. – N. 33. – P. 5078–5083.
12. Kumar, P. Synthesis and characterization of lead-free ferroelectric $0.5[\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3]-0.5[(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3]$ —polyvinylidene difluoride 0–3 composites / P. Kumar, P. Mishra, S. Sonia // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2012. – V. 23. – N. 3. – P. 539–545.
13. Mendes, S.F. Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride)/ BaTiO_3 nanocomposites / S.F. Mendes, C.M. Costa, C. Caparros, V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez // *J. Mater. Sci.* – 2012. – V. 47. – N. 3. – P. 1378–1388.
14. Barber, P. Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage / P. Barber, Sh. Balasubramanian, Y. Anguchamy, Sh. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H.J. Ploehn, H.C. Loye // *Materials.* – 2009. – V. 2. – N. 4. – P. 1697–1733.
15. Singh, P. Ferroelectric polymer-ceramic composite thick films for energy storage applications / P. Singh, H. Borkar, B.P. Singh, V.N. Singh, A. Kumar // *AIP Adv.* – 2014. – V. 4. – N. 087117. – P. 1–11.
16. Tanaka, T. Dielectric nanocomposites with insulating properties / T. Tanaka // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.* – 2005. – V. 12. – N. 5. – P. 914–928.
17. Khana, M. N. Flexible and low cost lead free composites with high dielectric constant / M.N. Khana, N. Jelania, Ch. Lib, J. Khaliq // *Ceram. Int.* – 2017. – V. 43. – N. 4. – P. 3923–3926.

18. Robertson, J. Nonlinear dielectric properties of particulate barium titanate–polymer composites / J. Robertson, D.A. Hall // *J. Phys. Condens. Matter* – 2008. – V. 41. – P. 115407.
19. Weadon, T.L. Ceramic–polymer capacitive sensors for tactile/force awareness in harsh environment robotic applications / T.L. Weadon, T.H. Evans, E.M. Sabolsky // *Smart Mater. Struct.* – 2013. – V. 22. – P.125017.
20. Wu, M. Enhanced actuation performance of piezoelectric fiber composites induced by incorporated BaTiO₃ nanoparticles in epoxy resin / M. Wu, X. Yuan, H. Luo, H. Chen, C. Chen, K. Zhou, D. Zhang // *Phys. Lett.* – 2017. – V. 381. – P. 1641–1647.
21. Zhang, X. Improving dielectric properties of BaTiO₃/poly(vinylidene fluoride) composites by employing core-shell structured BaTiO₃@Poly(methylmethacrylate) and BaTiO₃@Poly(trifluoroethylmethacrylate) nanoparticles / X. Zhang, S. Zhao, F. Wang, Y. Ma, L. Wang, D. Chen, C. Zhao, W. Yang // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 403. – P. 71–79.
22. Dash, S.; Choudhary, R.N.P.; Goswami, M.N. Enhanced dielectric and ferroelectric properties of PVDF-BiFeO₃ composites in 0–3 connectivity / S. Dash, R.N.P. Choudhary, M.N. Goswami // *J. Alloy Compd.* – 2017. – V. 715. – P. 29–36.
23. Zhang, C. Enhanced dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) composites filled with nano iron oxide-deposited barium titanate hybrid particles / C. Zhang, Q. Chi, J. Dong, Y. Cui, X. Wang, L. Liu, Q. Lei // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 33508.
24. Wan, Y.-J. Barium titanate coated and thermally reduced graphene oxide towards high dielectric constant and low loss of polymeric composites / Y.-J. Wan, P.-L. Zhu, S.-H. Yu, W.-H. Yang, R. Sun, C.-P. Wong, W.-H. Liao // *Compos. Sci. Technol.* – 2017. – V. 141. – P. 44–55.
25. Zhang, Q. Enhanced dielectric tunability of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/Poly(vinylidene fluoride) composites via interface modification by silane coupling agent / Q.

Zhang, F. Gao, C. Zhang, L. Wang, M. Wang, M. Qin, G. Hu, J. Kong // Compos. Sci. Technol. – 2016. – V. 129. – P. 93–100.

26. Ельцов, А.В. Новые кремнийсодержащие высокотемпературные резистные композиции / С.С. Боголюбова, Н.В. Климова А.В., Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая, О.В. Хроменков, А.В. Ельцов // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69. – № 5. – С. 812–819.

27. Ельцов, А.В. Высокотермостойкие резистные композиции с повышенной адгезией / А.В. Ельцов, Л.И. Рудая, С.С. Боголюбова, Н.В. Климова, И.С. Савич // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66. – №3. – С. 595–609.

28. Боголюбова, С.С. Современные фоторезисты: основные технические особенности / С.С. Боголюбова, Н.В. Климова, Л.И. Рудая // Химическая промышленность. – 1998. – № 6. – С. 374–378.

29. Климова, Н.В Пути модификации термостойких фотолаков для новых областей применения / Н.В. Климова, Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая, Т.А. Юрре, И.М. Соколова, Н.С. Пщелко // Петербургский журнал электроники. – 2002. – Т. 3. № 32. – С. 33–37.

30. Авторское свидетельство СССР №1828291. Способ изготовления позитивного термостойкого фоторезиста. качестве светочувствительных добавок к термостойким полимерам / Казакова Г.В., Ельцов А.В., Климова Н.В., Рудая Л.Ю., Боголюбова С.С., Леонко Т.А., Смаришева Л.С., Черкасова Л.Б., Маркова Т.П., Левкович В.И., Русанов В.И., Чернихов Г.В., Коршак В.В.; Ленинградский ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамен Технологический Институт им. Ленсовета; №4720002 заявл. 05.06.1989; опубл. 13.10.1992.

31. Пат. 2379731 Российская Федерация, МПК G03F 7/022; G03F 7/075. Способ получения термостойкого позитивного фоторезиста / Рудая Л. И., Шаманин В. В., Лебедева Г. К., Климова Н.В., Большаков М.Н.; заявитель и патентообладатель Институт Высокомолекулярных соединений Российской Академии наук, Санкт-Петербургский государственный технологический

институт (Технический университет) (СПб ГТИ (ТУ); № 2008101284/04; заявл. 09.01.2008; опубл. 20.01.2010 Бюл. № 2; 6 с.

32. Пат. 2549532 Российская Федерация, МПК: G03F 7/023; G03F 7/075; G03C 1/95. Термостойкий фоторезист / Рудая Л.И., Шаманин В.В., Наследов Д.Г., Марфичев А.Ю., Лебедева Г.К., Большаков М.Н., Крутов А.В., Бочарова А.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)"; № 2014108230/04, заявл. 05.03.2014; опубл. 27.04.2015 Бюл. №.12; 6 с.

33. Ueda, M. New Convenient Synthetic Route for Photosensitive Poly(benzoxazole) / M. Ueda, K. Ebara, Y. Shibasaki // J. Photopolymer Sci. – 2003. – V. 16. – № 2. – P. 237–242

34. Валиев, К.А. Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике / К.А. Валиев, А.В. Раков // М.: Радио и связь. – 1984. – 350 с.

35. Ельцов, А.В. Фоторезисты-диффузаны в полупроводниковой технологии / А.В. Ельцова // Л.: Наука. – 1984. – 118 с.

36. Uesugi, T. Novel ArF photoresist polymer to suppress the formation of roughness in plasma etching processes / T. Uesugi, T. Okada, A. Wada, K. Kato, A. Yasuda, S. Maeda, S. Samukawa // J. Vac. SCI. & Techn. A. – 2013. – V. 31. – N. 6. – P. 246–252.

37. Falzone N., Myhra S., Chakalova R., Hill M.A., Thomson J., Vallis K.A. Characterization of single alpha-tracks by photoresist detection and AFM analysis-focus on biomedical science and technology/ N. Falzone, S. Myhra, R. Chakalova, M.A. Hill, J. Thomson, K.A. Vallis // Phys. Med. Biolog. – 2013. – V. 58. – N. 21. – P. 7673–7682.

38. J. Lin, B. Optical lithography: here is why / Burn J. Lin // SPIE Press. Bellingham – Washington. – 2010. – 477 с.
39. Ефимов, И.Е. Основы микроэлектроники / И.Е. Ефимов, И.Я. Козырь // М.: Высшая школа. – 1983. – 384 с.
40. Броудай, И. Физические основы микротехнологии / И. Броудай, Дж. Мерей // М. Мир. – 1985. – 465 с.
41. Thomson, L.F. Introduction to Microlithography: Theory, Materials and Processing / L.F. Thomson, C.G. Willson, M.J. Bowden // ACS Symposium Series. Washington. – 1983. – V. 219. – 363 p.
42. Yeh, Y.-M. Alkaline-developable positive-type photosensitive polyimide with high mechanical strength and high resolution based on chain extendable poly(amic acid), thermally degradable cross-linker and photoacid generator / Y.-M. Yeh, M. Ueda, C.-S. Hsu // J. Polym. Sci. – 2020. – V. 58. – P. 948–955.
43. De Forest, W.S. Photoresists: Materials and Processes / W.S. De Forest // N.J. McGraw-Hill. – 1975. – 269 p.
44. Maissel, L.I. Handbook of Thin Film Technology / L.I. Maissel, R. Gland // N. Y.: McGraw-Hill. – 1970. – 953 p.
45. Tseng, Ampere A. Tip-Based Nanofabrication: Fundamentals and Applications. / Ampere A. Tseng // Springer. New York – Dordrecht – Heidelberg – London. – 2011. – 466 p.
46. Pargon, E. Smoothing mechanisms involved in thermal treatment for linewidth roughness reduction of 193-nm photoresist patterns / E. Pargon, L. Azarnouche, M. Fouchier, K. Menguelti, J. Jussot // J. Vac. SCI. & Techn. B. – 2013. – V. 31. – N. 6. – P. 360–369.
47. Pret, A.V. 2D and 3D photoresist line roughness characterization / A.V. Pret, E. Kunnen, R. Gronheid, E. Pargon, O. Luere, D. Bianchi // Microelectr. Eng. – 2013. – V. 110. – P. 100–107.
48. Могильный, В.В. Полимерные фоторегистрирующие материалы и их применение / В.В. Могильный // Минск: Электронная книга БГУ. – 2003. – 117 с.

49. Chatani, S. The power of light in polymer science: photochemical processes to manipulate polymer formation, structure, and properties / S. Chatani, C.J. Kloxin, C.N. Bowman // Polym. Chem. – 2014. – V. 5. – P. 2187-2201.
50. Lin, H.-M. Characterization of negative-type photoresists containing polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate. / H.-M. Lin, K.-H. Hsieh, F.-Ch. Chang // Microelectr. Eng. – 2008. – V. 85. – N. 7. – P. 1624–1628.
51. Lee, J. Negative-working photoresist of methacrylate polymers based on the transesterification of the 2-hydroxyethyl group in the presence of an acid / J. Lee, T. Aoi, S. Kondo, N. Miyagawa, S. Takahara // J Polym Sci Part A: Polym Chem. – 2002. – V. 40. – P. 1858–1867
52. Vlnieska, V. Epoxy Resins for Negative Tone Photoresists. / V. Vlnieska, A. Mikhaylov, M. Zakharova, E. Blasco, D. Kunka // Polymers. – 2019. – V. 11. – P. 1457.
53. Vlnieska, V. Lithographic Performance of Aryl Epoxy Thermoset Resins as Negative Tone Photoresist for Microlithography / V. Vlnieska, M. Zakharov, A. Mikhaylov, D. Kunka // Polymers. – 2020. – V. 12. – N. 10. – P. 2359.
54. Пат. DE3040156. Light sensitive mixture and light sensitive copy material produced thereof / Hoechst AG; заявитель и правообладатель German. опублик. 1982.
55. Пат US4174222 США, МПК G03F7/022. Positive-type *o*-quinone diazide containing photoresist compositions: / A. Shingo, K. Takashi, N. Hisashi, O. Noboru, Y. Akira; заявитель и патентообладатель TOKYO OHKA KOGYO CO LTD.; заявл. 24.05.75; опублик. 13.11.79.
56. Пат. DE2828037. Lichtempfindliches gemisch / Hoechst AG; заявитель и правообладатель German; опублик. 1980.
57. Пат. DE3124936. Lichtempfindliches gemisch auf basis von *o*-naphthochinondiaziden und daraus hergestelltes lichtempfindliches kopiermaterial / Hoechst AG; заявитель и правообладатель German; опублик. 1983.
58. Пат. EP 0 051 185 B1. МПК G 03 F 7/08. Gemisch und damit hergestelltes lichtempfindliches Kopiermaterial / P. D. Stahlhofen; заявитель и

патентообладатель Hoechst AG; № AT81108388T; заявл. 16.10.1981; опубл. 10.04.1985 - 7 с.

59. Пат. US4397937 США, МПК G03C/154; G03C/160. Positive resist compositions / N. J. Clecak, D.R. McKean, R.D. Miller T. C. Tompkins, R.J. Twieg, C.G. Willson; заявитель и патентообладатель International Business Machines Corp.; – № 6/347,658; заявл. 10.02.1982; опубл. 09.08.1983; 7 с.

60. Treichel, H. Low dielectric constant materials for interlayer dielectric: (Invited paper) / H. Treichel, G. Ruhl, P. Ansmann, R. Würfl, Ch. Müller, M. Dietlmeier // Microelectronic Engineering. – 1998. – V. 40. – Issue. 1. – P. 1–19.

61. Бюллер, К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.-У. Бюллер // М.: Химия. – 1984. – 1056 с.

62. Mittal, K. Polyimides: Synthesis, characterization and application / K. Mittal // L. New York: London: Plenum Press. – 1984. – V. 1, 2. – P. 1182.

63. Maier, G. Low dielectric constant polymers for microelectronics/ G. Maier // Prog. Polym. Sci. – 2001. – V. 26. – P. 3–65.

64. Шифрина, З.Б. Русанов А.Л. Ароматические полиимиды с гибкими и жесткими цепями/ З.Б. Шифрина // Усп. хим. – 1996. – Т. 65. – № 7. – С. 648–658.

65. Omote, T. Photosensitive Polyimides: Molecular Design and Applications / T. Omote, N.K. Ghosh, K.L. Mittal // N-Y. – 1996. – P. 121–149.

66. Sasaki, A. A Novel Low Wafer Stress i-Line Definable Polyimide / A. Sasaki, M. Miyasaki, M. Hiro, M. Kaji // J.Photopolymer Sci. Tech. – 2002. – V. 15. – P. 167.

67. Kim, Y.-H. A Highly Sensitive Humidity Sensor using a Modified Polyimide Film / Yong-Ho Kim, Joon-Young Lee, Yong Jun Kim, Jung Huin Kim. // J. Semiconductor Technology and Science. – 2004. – V. 4. – No 2. – P. 128–132.

68. Пат. US8852726B2 США. Photosensitive polymer composition, method of producing pattern and electronic parts / O. Masayuki, H. Komatsu, Y. Tsumaru, D. Kawasaki, K. Katou, T. Ueno; заявитель и патентообладатель Hitachi Chemical DuPont Microsystems Ltd.; заявл. 21.06.2012; опубл. 18.10.2012; 12 с.

69. Пат US8617795B2 США. Photosensitive resin composition and pattern forming method using the same / T. Senzaki, K. Misumi, A. Yamanouchi, K. Saito; заявитель и патентообладатель Tokyo Ohka Kogyo Co Ltd; заявл. 15.02.2007; опубл. 03.01.2011; 7 с.
70. Пат. 2293400 Российская Федерация. Способ изготовления тонкопленочной структуры гибридной интегральной микросхемы сверхвысокочастотного диапазона / Курбанова Т.Н., Гвоздаева В.С., Павлов А.Ю., Курбанова Т.Н., Гвоздаева В.С., Павлов А.Ю.; – № 2005120440/09, заявл. 30.06.2005; опубл. 10.02.2007.
71. Metzger, R.M. Unimolecular and Supramolecular Electronics I & II: Chemistry and Physics Meet at the Metal-Molecule Interface / R.M. Metzger // Springer Topics in Current Chemistry 312 and 313. Heidelberg. – 2012.
72. Wong, C.P. Nano-Bio-Electronic, Photonic and MEMS Packaging / C.P. Wong, Kyoung-Sik (Jack) Moon, Yi Li. // Springer Science + Business Media, LLC. – 2010. – 761 p.
73. Iwamoto, M. Nanoscale interface for organic electronics / Mitumasa Iwamoto, Young-Soo Kwon, Takhee Lee // World Scientific Publishing Co. – 2011. – P. 375.
74. Sharmila, M. Nanoscale Multifunctional Materials Science and applications / M. Sharmila // Mukhopadhyay. John Wiley & Sons. – 2012. – P. 416.
75. Warren, N.H. Organic Thin Films for Photonic Applications (ACS Symposium Series) / N.H. Warren, R.F. Steven, R.F. Stephen // Oxford University Press, USA. – 2010. – P. 302.
76. Facchetti, A. Transparent Electronics from Synthesis to Applications / A. Facchetti // John Wiley & Sons Ltd. – 2010. – P. 452.
77. Chang, E.-C. Investigating the structure–sensitivity relationship of photosensitive polyimide formulated by using a photobase generator / E.-C. Chang, L.-Y. Tseng, Y. Liu, C.-K. Chen, C.-C. Kuo, M. Ueda, Y.-C. Lin, W.-C. Chen // Journal of Polymer Science. – 2023. – V. 61. – P. 2122–2132.

78. Kerwin, R. E. Thermally stable photoresist polymer / Robert E. Kerwin, Michael R. Goldrick // *Polym. Eng. Sci.* – 1971. – V.11. – N. 5. – P. 426–430.
79. Кузнецова, Н.А. Фотохимические генераторы кислоты. Применение и современное состояние разработок / Н.А. Кузнецова, Г.В. Малков, Б.Г. Грибов // *Успехи химии.* – 2020. – Т. 89. – № 2. – С. 173–190.
80. Watanabe, Y. Three-component negative-type photosensitive polyimide precursor based on poly(amic acid), a crosslinker, and a photoacid generator / Y. Watanabe, K. Fukukawa, Y. Shibasaki, M. Ueda // *J Polym Sci Part A: Polym Chem.* – 2005. – V. 43. – P. 593–599.
81. Ogura, T. Pattern formation of polyimide by using photosensitive polybenzoxazole as a top layer / T. Ogura, T. Higashihara, M. Ueda // *European Polymer Journal.* – 2010. – V. 46. – P. 1576–1581.
82. Hs, C.-S. Alkaline-developable positive-type photosensitive polyimide with high mechanical strength and high resolution based on chain extendable poly(amic acid), thermally degradable cross-linker and photoacid generator / Y.-M. Yeh, M. Ueda, C.-S. Hs // *Journal of Polymer Science.* – 2020. – V. 58. – P. 948–955.
83. Lau, Kreisler S.Y. 10-High-Performance Polyimides and High Temperature Resistant Polymers / Kreisler S.Y. Lau // *Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition).* – 2014. – P. 297–424.
84. Ahne H. Recent advances in photosensitive polyimides / H. Ahne, R. Leuschner, R. Rubner // *Polym Adv Technol.* – 1993. – V. 4. – P. 217–233.
85. Sakuma T. Study on thermal curing in Ester type photosensitive polyimide / T. Sakuma, S. Ogitani, A. Ikeda // *J Photopolym Sci Technol.* – 1995. – V. 8. – P. 277–280.
86. Li W. FT-IR study of the imidization process of photosensitive polyimide PMDA/ W. Li, Z. Shen, J. Zheng, S. Tang // *ODA. Appl Spectrosc.* – 1998. – V. 52. – P. 985–989.
87. Shin T-J. In situ infrared spectroscopy study on imidization reaction and imidization-induced refractive index and thickness variations in microscale thin

films of a poly(amic ester) / T-J. Shin, M. Ree // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – P. 6081–6085.

88. Unsal E. Real-time characterization of physical changes in polyimide film formation: from casting to Imidization / E. Unsal, M. Cakmak // *Macromolecules*. – 2013. – V. 46. – P. 8616–8627.

89. Yeh YM. Alkaline-developable positive-type photosensitive polyimide with high mechanical strength and high resolution based on chain extendable poly(amic acid), thermally degradable cross-linker and photoacid generator / YM. Yeh, M. Ueda, CS. Hsu // *J Polym Sci A Polym Chem*. – 2020. – V. 58. – P. 948–955.

90. Yeh YM. Low-temperature curable, alkaline-developable, and negative-type photosensitive polyimide with high resolution and mechanical properties based on chain extendable poly(amic acid) and photo-base generator / YM. Yeh, V.K. Karapala, M. Ueda, CS. Hsu. // *Polym Adv Technol*. – 2021. – V. 32. – P. 663–669.

91. Пат. US 4093461 США, МПК G03C 1/54; G03C 1/60. Positive working thermally stable photoresist composition, article and method of using / F. J. Loprest, N.Y Binghamton, E. F. McInerney, Ch. F. Ohio; заявитель и патентообладатель GAF Corporation, Wayne, N.J. – № 597,226: заявл. 18.07.75; опубл. 06.06.78. 8 с.

92. Пат. EP 0164 248A2, МПК G 03 F 7/08, G 03 F 7/02, G03F 7/26. Photosensitive coating compositions, thermally stable coatings prepared from them, and the use of such coatings in forming thermally stable polymer images / E. F Wayne; заявитель и патентообладатель Rohm and Haas Company. – № 85303807.3: заявл. 01.06.84 US 616518; опубл. 30.05.85. – 39 с.

93. Rubner, R. Photoreactive polymers for electronics / R. Rubner // *Adv. Mater.* – V. 2. – 1990. – P. 452–457.

94. Ahne, H. Photopatternable insulating materials / H. Ahne, R. Rubner, R. Sezi // *Appl. Surf. Sci.* – 106. – 1996. – P. 311–315.

95. Rubner, R. Innovation via Photosensitive Polyimide and Poly(benzoxazole) Precursors -a Review by Inventor / R. Rubner // J. Photopolym. Sci. Technol. – V. 17. – 2004. – P. 685–691.
96. Коршак, В.В. Каталитическая полициклодегидратация некоторых поли-*о*-оксиамидов / В.В. Коршак, Г.В. Казакова., А.Я. Чернихов, Е.А. Селиверстова, В.А. Исаева, Ю.И. Котов, О.В. Качевский, А.Л. Русанов // Высокомол. соедин. – 1985. – Т. 27А. – № 12. – С. 2594–2598.
97. Коршак, В.В. Каталитические методы синтеза ПБО / В.В. Коршак, Г.В. Казакова, А.Л. Русанов // Высокомол. соедин. – 1989. – Т. 31А. – № 1. – С. 5–19.
98. Hsiao, Sheng-H. Synthesis and Properties of Novel Aromatic Poly(*o*-hydroxyamide)s and Polybenzoxazoles Based on the Bis(etherbenzoyl chloride)s from Hydroquinone and Its Methyl-, tert-Butyl-, and Phenyl-Substituted Derivatives / Sheng-H. Hsiao, Liang-R Dai // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. – 1999. – V. 37. – № 13. – P. 2129–2136.
99. Yong-Ho Kim, Y.-H. A Highly Sensitive Humidity Sensor using a Modified Polyimide Film / Y.-H. Kim, J.-Y. Lee, Y. J. Kim, J. H. Kim // J. Semiconductor Technology and Science. – 2004. – V. 4. – N. 2. – P. 128–132.
100. Пат. EP 1 609 024 B1, МПК C08G 73/22, C08L 79/00, G03F 7/038, G03F 7/075. Photosensitive resin compositions / I.W. Rushkin, A.A. Nalnni, M.A. Walpole, G. East; заявитель и патентообладатель: Fujifilm Electronic Materials: Fujifilm Electronic Materials USA Inc. – № 04718478.3; заявл. 08.03.04; опубл. 30.09.2015. Bulletin 2015/40. – 31с.
101. Fukukawa, K. Recent Development of Photosensitive Polybenzoxazoles / K. Fukukawa, M. Ueda // Polymer Journal. – 2006. – V. 38. – N. 5. – P. 405–418.
102. Ebara, K. Photosensitive poly(benzoxazole) based on precursor from diphenyl isophthalate and bis(*o*-aminophenol) / K. Ebara, Y. Shibasaki, M. Ueda // Polymer. – 2003. – V. 44. – P. 333–339.
103. Ebara, K. Direct Synthesis of Photosensitive Poly(benzoxazole) / K. Ebara, Y. Shibasaki, M. Ueda // J. Photopolym. Sci. Technol. – 2001. – V. 14. – P. 55–59.

104. Лебедева, Г.К. Высокотермостойкие поли(о-гидроксиамидные) связующие полифункциональных композитов для микроэлектроники / Г.К. Лебедева, А.С. Баженова, Л.И. Рудая, И.В. Гофман, А.Ю. Марфичев, М.Н. Большаков, И.М. Соколова, Д.С. Чигирев, С.М. Рамш, В.В. Шаманин // ЖПХ. – 2016. – Т. 89. – Вып. 10. – С. 1328–1336.
105. Шагайко, Ю.В. Высокотермостойкие кремнийсодержащие поли(о-гидроксиамиды) и светочувствительные композиции на их основе / Ю.В. Шагайко, Г.К. Лебедева, М.Н. Большаков, А.Ю. Марфичев, Л.И. Рудая, С.М. Рамш // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2017. – №41. (67). – С. 59–62.
106. Большаков, М.Н. Высокотермостойкие поли(амидогидроксиамиды) с повышенной предельной деформацией и светочувствительные композиции на их основе / М. Н. Большаков, Г. К. Лебедева, А. Ю. Марфичев, И. В. Гофман, Л. И. Рудая, И. М. Соколова, Д. А. Чигирев, С. М. Рамш // ЖПХ. – 2022. – Т. 95. – Вып. 4. – С. 490–500.
107. Ebara, K. Chemically Amplified Photosensitive Poly(benzoxazole) / K. Ebara, Y. Shibasaki, M. Ueda // J. Photopolym. Sci. Technol. – 2003. – V. 16. – P. 287–292.
108. Hong, C. S. Chemically Amplified Photosensitive Polybenzoxazoles Based on tert-Butoxycarbonyl Protected Hyperbranched Poly(o-hydroxyamide)s / C. S. Hong, M. Jikei, R. Kikuchi, M. Kakimoto // Macromolecules. – 2003. – V. 36. – P. 3174–3179.
109. Hsu, S. L.-C. A novel positive photosensitive polybenzoxazole based on a tetrahydropyranyl (THP) protected polyhydroxyamide / S. L.-C. Hsu, W.-C. Chen, Po-I Lee // Polym. Bull. – 2003. – V. 50. – P. 295–302.
110. Minegishi, T. High-contrast chemically amplified photodefinable poly(benzoxazole) using dissolution reversers / T. Minegishi, H. Takusari, K. Katoh // Sci. Technol. – 2004. – V. 17. – P. 247–252.

111. Fukukawa, K. *Advances in Imaging Materials and Processes* / K. Fukukawa, K. Ebara, Y. Shibasaki, M. Ueda, H. Ito, P. R. Varanashi, M. M. Khojasteh, and R. Chen // Ed. SPE. Mid-Hudson Section. PA. – 2003. – P. 339
112. Takeshi, K. New Negative-Type Photosensitive Poly(phenylene ether) : 2 Poly(2-hydroxy-6-methylphenol-co-2, 6-dimethylphenol), a Cross-Linker, and a Photoacid Generator/ K. Takeshi, K. Okuyama, Y. Ohba, M. Ueda // *J. Photopolym. Sci. Technol.* – 2000. – V. 13, – P. 345–349.
113. Tsuchiya, K. Three-component, negative-type, alkaline-developable, thermally stable, and photosensitive polymer based on poly(2,6-dihydroxy-1,5-naphthalene), a crosslinker, and a photoacid generator / K. Tsuchiya, Y. Shibasaki, M. Suzuki, M. Ueda // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2004. – V. 42. – P. 2235.
114. Tsuchiya, K. Three-component, negative-type, alkaline-developable, thermally stable, and photosensitive polymer based on poly(2,6-dihydroxy-1,5-naphthalene), a crosslinker, and a photoacid generator / K. Tsuchiya, Y. Shibasaki, M. Suzuki, M. Ueda // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2004. – V. 42. – P. 2235.
115. Chern, Y. T. Low dielectric constant polyimides derived from 1,3-bis(4-aminophenyl)adamantane / Y. T. Chern, H. C. Shieu // *Macromol. Chem. Phys.* – 1998. – V. 199. – P. 963–969.
116. Watanabe, Y. Synthesis of semiaromatic polyimides from aromatic diamines containing adamantyl units and alicyclic dianhydrides / Y. Watanabe, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2004. – V. 42. – P. 144–150.
117. Fukukawa, K. Negative-type Chemically Amplified Photosensitive Semi-alicyclic Polybenzoxazole via Acid-catalyzed Electrophilic Substitution / K. Fukukawa, Y. Shibasaki, M. Ueda // *Polym. J.* – 2005. – V. 37. – P. 74–81.
118. Toyokawa, F. Synthesis of a Highly Transparent Poly(o-Hydroxyamide) in thei-Line Region and Its Application to Photosensitive Polymers / F. Toyokawa, K.

- Fukukawa, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2005. – V. 43. – P. 2527–2535.
119. Toyokawa, F. A Novel Low Temperature Curable Photosensitive Polybenzoxazole / F. Toyokawa, Y. Shibasaki, M. Ueda // Polym. J. – 2005. – V. 37. – P. 517–521.
120. Fukukawa, K. Facile Synthesis of Photosensitive Poly(semi-alicyclic benzoxazole) and Subsequent Low-Temperature Cyclization of Poly(o-hydroxy amide) / K. Fukukawa, M. Ueda // Macromolecules. – 2006. – V. 39. – P. 2100–2106.
121. Li, X.T. Significant enhancement in dielectric constant of polyimide thin films by doping zirconia nanocrystals / X.T. Li, G. Wang, L.J. Huang, X.J. Kang, F.M. Cheng, W.J. Zhao, H.D. Li // Mater. Lett. – 2015. – V.148. – P. 22-25.
122. Пат. US005162977A США, H05K 1/03, H05K 1/18, B32B 9/06. Printed circuit board having an integrated decoupling capacitive element / F.G. Paurus; A. W. Smith; S.R. Szerlip; заявитель и патентообладатель Storage Technology Corp; № US07/750,409; заявл. 27.08.1991; опубл. 10.11.1992; 9 с.
123. Пат. US6150456A США, C08L 79/08. High dielectric constant flexible polyimide film and process of preparation / Y.-L. Lee, G. Min; заявитель и патентообладатель EI Du Pont de Nemours and Co; № US09/312,185; заявл. 14.05.1999; опубл. 21.11.2000; 8 с.
124. Пат. US6150456A США, C08L 79/08. High dielectric constant flexible polyimide film and process of preparation / Y.-L. Lee, G. Min; заявитель и патентообладатель EI Du Pont de Nemours and Co; № US09/312,185; заявл. 14.05.1999; опубл. 21.11.2000; 8 с.
125. Bai, Y. High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites / Y. Bai, Z.Y. Cheng, V. Bharti, H.S. Xu, Q.M. Zhang // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76. – P. 3804–3806.
126. Dang, Z.M. Dielectric behavior and dependence of percolation threshold on the conductivity of fillers in polymer-semiconductor composites / Z.M. Dang,

- C.W. Nan, D. Xie, Y.H. Zhang, S.C. Tjong // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 85. – P. 97–99.
127. Li, Y.J. Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold / Y.J. Li, M. Xu, J.Q. Feng, Z.M. Dang // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89.
129. Wang, L. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold / L. Wang, Z.M. Dang // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87.
130. Owens, F.J. Characterization of single walled carbon nanotube: Polyvinylene difluoride composites / F.J. Owens, J.R.P. Jayakody, S.G. Greenbaum // Compos. Sci. Technol. – 2006. – V. 66. – P. 1280–1284.
131. Li, Q. Large dielectric constant of the chemically purified carbon nanotube/polymer composites / Q. Li, Q. Xue, Q. Zheng, L. Hao, X. Gao // Materials Lett. – 2008. – V. 62. – P. 4229–4231.
132. Khan, M.N. Flexible and low cost lead free composites with high dielectric constant / M. N. Khan, N. Jelani, C. Li, J. Khaliq. // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – P. 3923–3926.
133. Чигирев, Д.А. Термостойкость и электрофизические характеристики полигетероариленов и пленочных композитов сегнетоэлектрик – полимер на их основе / Д.А. Чигирев, М.Н. Большаков, Г.К. Лебедева, А.Ю. Марфичев, Ю.В. Шагайко, Л.И. Рудая, И.М. Соколова // ЖПХ. – 2020. – Т. 93. – Вып. 2. – С. 187–196.
134. Рудая, Л.И. Полифункциональные материалы для микроэлектроники. Гидродинамические, оптические и конформационные свойства высокотермостойкого Si-содержащего поли(о-гидроксиамида) / Л.И. Рудая, И.А. Стрелина, М.А. Безрукова, О.В. Окатова, М.Н. Большаков, А.Ю. Марфичев, Г.К. Лебедева // ЖПХ. – 2017. – Т. 90. – № 11. – С. 1463–1469.
135. Strelina, I.A. Highly Heat-Resistant Polyfunctional Materials for Microelectronics. Hydrodynamic, Optical, and Conformational Properties of Fluorine-Containing Poly(Amido-ortho-Hydroxy Amide) / I.A. Strelina, L.I.

- Rudaya, O.V. Okatova, M.N. Bol'shakov, A.Yu. Marfichev, G.K. Lebedeva, Y.V. Shagayko, S.M. Ramsh //J. of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition. – 2020. – V. 35. – No 1. – P. 223–230.
136. Mukhin, N. Heat-Resistant Ferroelectric-Polymer Nanocomposite with High Dielectric Constant / N. Mukhin, V. Afanasjev, I. Sokolova, D. Chigirev, R. Kastro, L. Rudaja, G. Lebedeva, A. Oseev, A. Tumarkin // Materials. – 2018. – V. 11. – P. 1439.
137. Mukhin, N. Temperature dependence of the electrophysical properties of ferroelectric organic-inorganic composites / N. Mukhin, I. Sokolova, D. Chigirev, L. Rudaya, G. Lebedeva, R. Kastro // 5th International Conference on Mechanics of Composites. Lisboa. – 2019. – P. 106.
138. Пат. 2373246 Российская Федерация, МПК: C09D 177/00; B82B 1/00; B82B 3/00; C08G 69/32. Способ получения термостойкого материала для защитного покрытия / Рудая Л.И., Шаманин В.В., Бирюлин Ю.Ф., Теруков Е.И., Климова Н.В., Ткачёв А.Г., Курдыбайло Д.С., Марфичев А.Ю.; заявитель(и) и патентообладатель(и) Институт Высокомолекулярных соединений Российской Академии наук; № 2008101475/04, заявл. 11.01.2008; опубл. 20.11.2009 Бюл. №.32; 5 с.
139. Технологический регламент № 1694-77 организация п/я 5885 СТН 211-16-85.
140. Цветков, В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы / В.Н. Цветков // М.: Наука. – 1986. – 380 с.
141. Цветков, В.Н. Структура макромолекул в растворах / В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель // М.: Наука. – 1964. – 718 с.
142. Tsvetkov N.V. Flow Birefringence and Equilibrium Rigidity of Molecules of Para-and Meta-aromatic Polyamides Copolymers / N.V. Tsvetkov, N.V. Pogodina, L.I. Startchenko // Pol. Sci. of USSR. – 1981. – 23A (12). – P. 2681–2690.
143. Tsvetkov V.N. Anisotropy of Segments and Monomer Units of Polymer Molecules / V.N. Tsvetkov, L.N Andreeva, N.V. Tsvetkov // Polymer Handbook,

Fourth Edition, ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, and E. Grulke. John Wiley & Sons, Inc. New York. – 1999. – P. VII/745 — VII-763.

144. Синтез и свойства поли-(дибензоксазрилисульфонов) / А.Я. Якубович, А.Ф. Олейник, Г.И. Браз, Н.Н. Вознесенский, В.С. Якубович, И.Е. Кардаш, А.Я. Ардашников // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1967. – Т. 9. – № 8. – С. 1782–1786.

145. Tanaka, T. Dielectric nanocomposites with insulating properties / T. Tanaka // IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. – 2005. – V. 12, – № 5. – P. 914–928.

146. Iwashita, K. Study of low temperature curable polybenzoxazole precursors containing aliphatic dicarboxylic acid structures/ K. Iwashita // Photopol. Sci. Technol. – 2017. – V. 30. – № 2. – P. 225–230.

147. Ebara, K. Photosensitive poly(benzoxazole) based on precursor from diphenyl isophthalate and bis(o-aminophenol) / K. Ebara, Y. Shibasaki, M. Ueda // Polymer. – 2003. – V. 44. – № 2. – P. 333–339.

148. Пат. 2478663 Российская Федерация, МПК C08G 69/32; C09D 177/00; B82B 3/00. Способ получения нанокompозитного материала для термо- и хемостойких покрытий и планарных слоев с высокой диэлектрической проницаемостью / Рудая Л. И., Шаманин В. В., Лебедева Г. К., Соколова И. М., Афанасьев В. П., Большаков М. Н., Марфичев А. Ю., Чигирев Д. А.; заявитель(и) и патентообладатель(и) Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина)" (СПбГЭТУ), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт" (технический университет)" (СПбГТИ(ТУ); № 2011150909/04; заявл. 15.12.2011; опубл. 10.04.2013 Бюл. № 10; 9 с.

149. Пат. 2442195 Российская Федерация, МПК G02B 3/08; G02B 5/18; G03F 7/20. Способ изготовления дифракционных оптических элементов / Рудая

Л.И., Шаманин В.В., Волков А.В., Полетаев С.Д., Соловьёв В.С., Наследов Д.Г., Черница Б.В., Марфичев А.Ю., Большаков М.Н.; заявитель(и) и патентообладатель(и) Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН; № 2010102056/28, заявл. 22.01.2010; опубл. 10.02.2012 Бюл. №.4; 7 с.

150. Пат. 24115663 Российская Федерация, МПК: G03F 7/095; G03C 7/06. Способ создания матричной триады светофильтров для активно-матричных жидкокристаллических экранов / Рудая Л.И., Шаманин В.В., Климова Н.В., Лебедева Г.К., Большаков М.Н., Марфичев А.Ю.; заявитель(и) и патентообладатель(и) Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технологический университет); № 2008151323/05, заявл. 23.12.2008; опубл. 02.10.2011 Бюл. №.4; 7 с.

151. Пат. 2404446 Российская Федерация, МПК: G03F 7/075; G03C 7/06. Способ получения термостойкого материала для создания матричной триады светофильтров / Рудая Л.И., Шаманин В.В., Климова Н.В., Лебедева Г.К., Большаков М.Н., Марфичев А.Ю.; заявитель(и) и патентообладатель(и) Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии наук, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет); № 2008130558/05, заявл. 23.07.2008; опубл. 20.11.2010 Бюл. №.32; 8 с.

152. Пат. 2534122 Российская Федерация, МПК: C09J 179/08; C08G 73/10; C08L 79/08; C09J 9/00; H01L 21/52. Термостойкие адгезивы для соединения кристаллов и металлов с полиимидным основанием / Лебедева Г.К., Рудая Л.И., Шаманин В.В., Марфичев А.Ю. Большаков М.Н., Наследов Д.Г., Вертянов Д.В., Назаров Е.С.; заявитель(и) и патентообладатель(и) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Общество с

ограниченной ответственностью "Научно-производственное предприятие "КБ Радуга"; № 2013115858/05, заявл. 10.14.2013; опубл. 27.11.2014 Бюл. №.33; 8 с.

153. Пат. 2522604 Российская Федерация, МПК C09D177/00; C09D7/12; B41M5/26. Лазерочувствительные полимерные покрытия / Рудая Л.И., Шаманин В.В., Лебедева Г.К., Марфичев А.Ю., Елохин В.А., Готлиб В.А., Владимиров Ф.Л., Гирин А.С.; заявитель(и) и патентообладатель(и) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Закрытое акционерное общество "Научные приборы"; № 2012133796/04: заявл. 08.08.12; опубл. 20.07.14. Бюл. № 20; 6 с.

154. Пат. 2505579 Российская Федерация, МПК: C09K 11/77; C09D 5/26. Люминесцентные композитные покрытия / Рудая Л.И., Шаманин В.В., Лебедева Г.К., Марфичев А.Ю., Елохин В.А., Готлиб В.А., Владимиров Ф.Л., Гирин А.С.; заявитель(и) и патентообладатель(и) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Закрытое акционерное общество "Научные приборы"; № 2012133798/05, заявл. 08.08.2012; опубл. 27.01.2014 Бюл. №.3; 7 с.

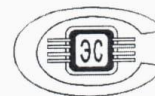
155. Казакова Г.В. Каталитическая полициклодегидратация некоторых поли-*o*-оксиамидов / Г.В. Казакова, А.Я. Чернихов, Е.А. Селиверстова, В.А. Исаева, Ю.И. Котов, О.В. Качевский, А.Л. Русанов, В.В. Коршак // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1985. – Т. 27. – № 12. – С. 2594–2598.

156. Способ получения полибензоксазолов и полиоксидиазолов и материалов на их основе (НИПЛОН-1 и НИПЛОН-2). Обзорная инф. – Черкассы: ОНИИТЭХИМ. – 1983. – С. 6–7.

157. Saiki, A. New coupling method for Polyimide Adgesion to LSI surface / A. Saiki, S. Harada // J. Electrochem. Soc. Solid State and Science Technology. – 1982. – V.129. – N. 10. – P. 2278–2282.

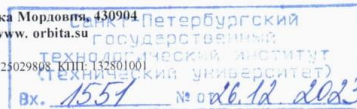
158. Афанасьев, В.П. Нанокompозитный материал для термо- и хемостойких покрытий и планарных слоев с высокой диэлектрической проницаемостью / В.П. Афанасьев, М.Н. Большаков, Р.А. Кастро, Г.К. Лебедева, А.Ю. Марфичев, И.М. Соколова, Л.И. Рудая, Д.А. Чигирев, В.В. Шаманин // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2012. – № 16. – С. 72–77.
159. Андреева Л.Н. Гидродинамические и конформационные характеристики поли-(о-гидроксиамида) / Л.Н. Андреева, И.А. Стрелина, О.В. Окатова, Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая, С.М. Рамш, М.Н. Большаков, А.Ю. Марфичев, Д.Г. Наследов, В.В. Шаманин // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2013. – № 22(48). – С. 33–36.
160. Стрелина И.А. Полифункциональные материалы для микроэлектроники. Гидродинамические, оптические и конформационные свойства высокотермостойкого Si-содержащего поли(о-гидроксиамида) / И.А. Стрелина, М.А. Безрукова, О.В. Окатова, М.Н. Большаков, А.Ю. Марфичев, Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая // ЖПХ. –2017. – Т.90. – № 11. – С. 1463–1469.
161. Strelina I.A. Highly Heat-Resistant Polyfunctional Materials for Microelectronics. Hydrodynamic, Optical, and Conformational Properties of Fluorine-Containing Poly(Amido-ortho-Hydroxy Amide) / I.A. Strelina, L.I. Ruday, O.V. Okatova, M.N. Bol'shakov, A.Yu. Marfichev, G.K. Lebedeva, Y.V. Shagayko // Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Ed. – 2020. – V. 35. – P. 223–230.
162. Цветков В.Н. Жёсткоцепные полимерные молекулы / В.Н. Цветков // Л.: Наука. – 1986. – 379 с.
163. Tsvetkov, V. Struktura of Macromolecules in Solutions / V. Tsvetkov, V. Eskin, S. Frenkel // London: Butterworths. – 1970. – P. 490.

Приложение 1



Акционерное общество «Орбита» (АО «Орбита»)

ул. Пионерская, 12, рабочий поселок Ялга, городской округ Саранск, Республика Мордовия, 430904
Тел./факс: (834-2) 25-38-90, 25-41-05 E-mail: info@orbita.su Internet: www.orbita.su
Р/с: 40702810839010100381 в Отделении №8589 Сбербанка России, г. Саранск, 430033
Кор. сч.г.: 30101810100000000615 БИК: 048952615 ОКПО: 07629712 ОГРН: 1021301112667 ИНН: 1325029808 КПП: 132801001



11.12.2023 № 14697/301

Ректору Санкт-Петербургского государственного
технологического института (технического уни-
верситета) СПбГТИ (ТУ)

Шевчику А. П.

199013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект,
д. 24-26/49, литера А
Тел.: (812) 494-9339

По опробованию фотолака ФЛТП

Поняеву А. И.

Шевчик, 26.12.2023

Уважаемый Андрей Павлович!

Сообщаем Вам о результатах опробования фотолака ФЛТП ТУ 2378-001-02698594-2013 в качестве защитного покрытия кристаллов сильноточных высоковольтных выпрямительных диодов на основе арсенида галлия от образования поверхностных токов утечки.

Специалистами нашего предприятия подобраны режимы проведения процесса фотолитографии для фотолака ФЛТП, а также изготовлены опытные образцы выпрямительных диодов, защищённых данным материалом. Измерение электрических параметров кристаллов после защиты фотолаком показало стабильность во времени значений поверхностных токов утечки, в том числе после проведения термотренировки кристаллов при температуре 270 °С с последующим измерением электропараметров при температуре 250 °С.

Для внедрения фотолака ФЛТП в серийное производство планируется провести массовое опробование на большом количестве изделий на основе арсенида галлия – выпрямительных диодах, варикапах и биполярных транзисторах.

Кроме того, перспективным является использование фотолака ФЛТП ТУ 2378-001-02698594-2013 в качестве материала для «взрывной» фотолитографии. В настоящее время ведётся подбор режимов нанесения, проявления и сушки с последующим напылением металлизации необходимой толщины.

Технический директор

А. П. Мальчёнков

Исполнитель:
Сюваткин А. А.
Тел. (8342) 25-41-31

Приложение 2



Большая Московская ул., д.13а, пом. 1н,
г. Великий Новгород, 173004
тел./факс (8162) 693-092
www.okbplaneta.ru,
e-mail: secretary@okbplaneta.ru
ОКПО11810446, ОГРН 1025300800579
ИНН 5321031176, КПП 532101001

Директору ИВС РАН
А. В. Якиманскому

199004, г. Санкт-Петербург,
Большой проспект В. О., д. 31
Тел.: (812) 323-7407,
факс: (812) 328-6869
E-mail: imc@hq.macro.ru

Ректору СПбГТИ(ТУ)
А. П. Шевчику

190013, Санкт-Петербург,
Московский пр., 24/49 литера А
E-mail: rector@technolog.edu.ru

26.12.2023 № 01/5567
На № _____ от _____

По опробованию фотолака ФЛТП

Уважаемый Александр Вадимович!
Уважаемый Андрей Павлович!

Сообщаем Вам о результатах опробования фотолаков ФЛТП ТУ 2378-001-02698594-2013 и ФЛТП-Si в качестве пассивирующего покрытия бескорпусного кремниевого варикапа для стабилизации поверхностных токов утечки.

Специалистами нашего предприятия подобраны режимы проведения процесса фотолитографии для фотолаков ФЛТП ТУ 2378-001-02698594-2013 и ФЛТП-Si. Изготовлены опытные образцы бескорпусных кремниевых варикапов с пассивирующим покрытием на основе фотолаков ФЛТП ТУ 2378-001-02698594-2013 и ФЛТП-Si. Проведенные испытания бескорпусных кремниевых варикапов (в том числе и при повышенной температуре окружающей среды 125 °С) показали стабильность токов утечки во времени, что говорит о целесообразности применения данных фотолаков в качестве пассивирующего покрытия.

Для внедрения в серийное производство необходимо дальнейшее опробование на большем количестве изделий и проведении испытаний для подтверждения полученных результатов.

Заместитель генерального директора
по научно-техническому развитию –
главный конструктор АО «ОКБ-Планета»

А.Н. Стукалов

Исполнитель: Смирнов А.А. smirnovaa@okbplaneta.ru. доб.тел.143

Приложение 3



Акционерное общество
«Научно-производственное предприятие «Радар ммс»

197375, Россия, Санкт-Петербург
ул. Новосельковская, д. 37, литера А
тел.: +7 (812) 777-50-51
факс: +7 (812) 600-04-49
e-mail: radar@radar-mms.com
www.radar-mms.com



исх. № 300/0008 от 25.01.24
на исх. № _____ от _____

Г По опробованию
фотолака ФЛТП

Г

Директору ИВС РАН
Якиманскому А. В.
Большой проспект Васильевского
острова, д. 31,
г. Санкт-Петербург, 199004
тел.: (812) 323-7407,
факс: (812) 328-6869
e-mail: imc@hq.macro.ru

Ректору СПбГТИ(ТУ)
Шевчику А. П.
Московский пр., 24/49 литера А
г. Санкт-Петербург, 190013
e-mail: rector@technolog.edu.ru

Уважаемый Александр Вадимович!

Уважаемый Андрей Павлович!

Сообщаем Вам о результатах опробования фотолака ФЛТП
ТУ 2378-001-02698594-2013 и его аналогов в качестве диэлектрического слоя
емкостного чувствительного элемента относительной влажности.

Специалистами нашего предприятия подобраны режимы проведения
процесса фотолитографии для этих материалов, запущено производство
чувствительных элементов относительной влажности, нашедших применение

в производстве продукции гражданского и оборонного назначения. Изготавливаемые с использованием ФЛТП чувствительные элементы характеризуются высокой надежностью в широком диапазоне температуры и влажности, а также в агрессивной среде.

Оформлен совместный патент № 2602489 от 15.07.2015 г. «Емкостной сенсор влажности газообразной среды».

Ежегодное увеличение количества заявок на изготовление чувствительных элементов с использованием ФЛТП свидетельствует о высокой востребованности данной продукции.

В настоящее время запланированы научные мероприятия с целью дальнейшего улучшения рабочих характеристик чувствительных элементов. Перспективными направлениями исследований являются ионно-плазменная обработка поверхности диэлектрического слоя, создание композитных материалов на основе ФЛТП, а также воздействие резких перепадов температуры на свойства диэлектрического слоя.

Заместитель генерального конструктора
по программно-целевому развитию



Балашов В. М.

Заместитель генерального директора –
генерального конструктора по инновациям

Сапожников Г. А.

Исполнитель:
Федоткин А. Ю.
Тел. +7 (812) 600-04-32 , доб.: 2056.

БЛАГОДПРНСТИ

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н. Станиславу Михайловичу Рамшу за руководство работой и неоценимую помощь в процессе написания диссертации.

Автор выражает благодарность Елене Леонидовне Краснопеевой и д.х.н. Александру Вадимовичу Якиманскому за помощь и всестороннюю поддержку на различных этапах диссертационной работы.

Особенную благодарность и глубокую признательность автор выражает своему учителю и наставнику к.х.н. Людмиле Ивановне Рудой, за многолетнюю поддержку и наставничество, благодаря которым была выполнена данная работа и достигнуты практические результаты.

Также автор выражает свою благодарность:

- сотруднику лаборатории №1 «Синтеза высокотермостойких полимеров» института высокомолекулярных соединений, Максиму Николаевичу Большакову.

- сотрудникам лаборатории №22 «Многомасштабного экспериментального исследования и моделирования полимерных композитов на основе перспективных термопластов для промышленного применения» и лаборатории №16 «Молекулярной физики полимеров» института высокомолекулярных соединений, к.х.н. И.В. Гофману, к.ф.-м.н. Л.Н. Андреевой, И.А. Стрелиной, к.ф.-м.н. О.В. Окатовой, к.ф.-м.н. М.А. Безруковой.

- сотрудникам кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), к.т.н. И.М. Соколовой, к.т.н. Д.А. Чигиреву.

- сотрудникам инженерного центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) и лаборатории №20 «Спектроскопии полимеров» института высокомолекулярных соединений.